

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-275330  
(P2002-275330A)

(43)公開日 平成14年9月25日(2002.9.25)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 L 23/14		C 0 8 L 23/14	3 E 0 3 3
B 2 9 C 49/08		B 2 9 C 49/08	4 F 2 0 8
B 6 5 D 1/09		C 0 8 F 4/62	4 J 0 0 2
C 0 8 F 4/62		C 0 8 K 5/521	4 J 0 2 8
C 0 8 K 5/521		B 2 9 K 23:00	4 J 1 2 8
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 19 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-74626(P2001-74626)

(22)出願日 平成13年3月15日(2001.3.15)

(71)出願人 596059945

株式会社グランドポリマー

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 和 田 功

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会社グ  
ランドポリマー内

(74)代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリプロピレン容器

(57)【要約】

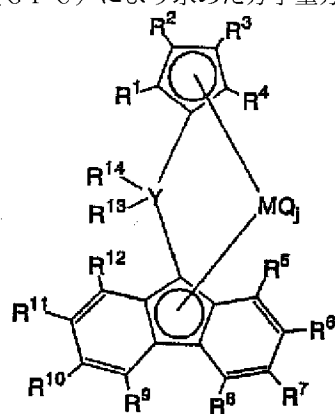
【解決手段】本発明のポリプロピレン容器は、メタロセン触媒の存在下に、プロピレンと $\alpha$ -オレフィンとをランダム共重合させて得られ、かつMFRが0.5~50g/10分の範囲にあり、 $\alpha$ -オレフィン含有量が0.5~5重量%であり、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルから求められる、全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入あるいは1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合がいずれも0.2%以下であり、GPCにより求めたMw/Mnが2.5~4であるポリプロピレン(A)99.5~99.95重量%と、造核剤(B)0.05~0.5重量%とを含有するポリプロピレン樹脂組成物を延伸ブロー成形してなる。

【効果】本発明によれば、透明性と剛性とのバランスに優れるポリプロピレン容器が得られ、この容器は、化粧品、飲料水等の容器として好適である。また、この容器は、防湿性、低温耐衝撃性に優れ、しかも、耐熱性に優れているので、高温の内容物を充填することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】メタロセン触媒の存在下に、プロピレンと $\alpha$ -オレフィンとをランダム共重合させて得られ、かつ、(i)メルトフローレート (ASTM D 1238, 230℃、2.16kg荷重) が0.5～50 g/10分の範囲にあり、

(ii)  $\alpha$ -オレフィン含有量が0.5～5重量%であり、(iii)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求められる、全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入あるいは1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合がいずれも0.2%以下であり、(iv) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求めた分子量\*



---(1)

(式中、 $\text{R}^3$ は、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、および $\text{R}^{14}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、

$\text{R}^1$ ないし $\text{R}^{12}$ で示される基のうち、隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、一般式(1)の場合は $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^{12}$ から選ばれる基と $\text{R}^{13}$ または $\text{R}^{14}$ が互いに結合して環を形成してもよく、

Aは、不飽和結合および／または芳香族環を含んでもよい炭素原子数2～20の2価の炭化水素基を示し、AはYと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでもよく、

Yは、炭素原子またはケイ素原子であり、Mは、周期表第4族から選ばれた金属を示し、

jは、1～4の整数であり、

Qは、ハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、jが2以上のときはQは互いに同一でも異なってもよい。)

【請求項3】前記造核剤(B)が、有機リン酸エステル系造核剤であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリプロピレン容器。

## 【発明の詳細な説明】

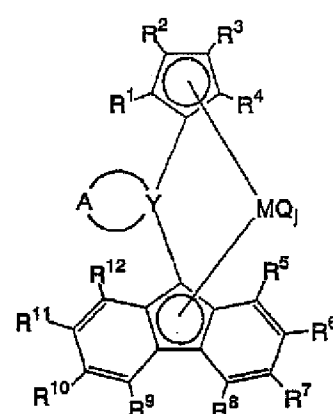
\* 布 (Mw/Mn) が2.5～4であるポリプロピレン

(A) 99.5～99.95重量%と、

造核剤(B) 0.05～0.5重量%とを含有するポリプロピレン樹脂組成物を延伸ブロー成形してなることを特徴とするポリプロピレン容器。

【請求項2】前記メタロセン触媒を形成するメタロセン化合物触媒成分が、下記一般式(1)または(2)で表わされることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン容器；

## 【化1】



---(2)

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、延伸ブロー成形により得られるポリプロピレン容器に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】ポリプロピレン製の容器は、軽量で耐薬品性が優れており、かつ、透明性が優れていることから、食品・トイレットリー・洗剤・医療用などの容器として広く使用されている。ポリプロピレンの容器の製造方法には、ポリプロピレン樹脂を溶融し、パリソンを直接押出して、金型内で溶融状態のパリソンに、たとえば空気等の加圧流体を圧入して賦型するダイレクトブロー成形法と、ポリプロピレン樹脂から一旦プリフォームを成形した後、このプリフォームを再加熱し軟化した状態で縦方向に延伸し、次いで、縦延伸されたプリフォーム内に加圧流体を圧入して二軸延伸ブロー容器を製造する、いわゆる射出ブロー成形法の主に2種類の方法がある。

【0003】ブロー成形用樹脂としては、ポリプロピレンは、メルトテンションが低いことから、ダイレクトブロー成形法に適している性能を有しているとは言えない。また、延伸ブロー成形においても、ポリプロピレンは、結晶化し易いため、プリフォームが延伸し難く好ましい適性を有しているとは言えない。このようなことから、ポリプロピレンは、これまであまりブロー成形品用途には使用されていなかった。また、ポリプロピレンダ

イレクトブロー成形容器は、透明性が不十分であるという問題を抱えているため、最近になって、射出ブロー成形法によるポリプロピレンブロー成形容器が開発され始めている。

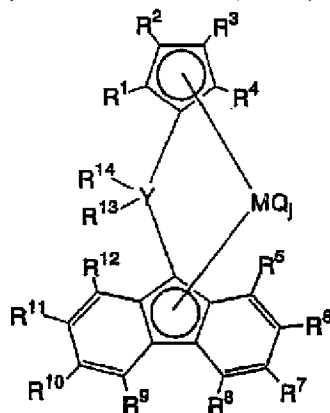
【0004】射出ブロー成形用樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂が多く使用されている。ポリプロピレンは、耐薬品性および耐熱性がポリエチレンテレフタレート樹脂に比べ優れているが、透明性と剛性はやや劣るため、透明性と剛性の改良が求められている。また、内容物をより高温で充填することができるように耐熱性のより向上が望まれている。

【0005】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、透明性と剛性とのバランスに優れるとともに、耐熱性をより向上させたポリプロピレン容器を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】本発明に係るポリプロピレン容器は、メタロセン触媒の存在下に、プロピレンと $\alpha$ -オレフィン\*



…(1)

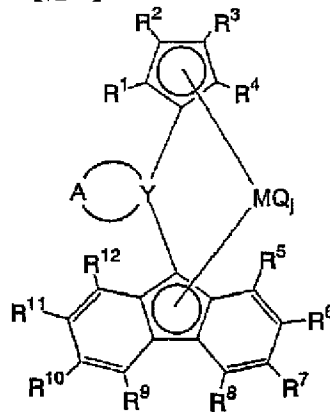
【0009】(式中、 $R^3$ は、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、および $R^{14}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 $R^1$ ないし $R^{12}$ で示される基のうち、隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、一般式(1)の場合は $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^{12}$ から選ばれる基と $R^{13}$ または $R^{14}$ が互いに結合して環を形成してもよく、Aは、不飽和結合および/または芳香族環を含んでもよい炭素原子数2~20の2価の炭化水素基を示し、AはYと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでもよく、Yは、炭素原子またはケイ素原子であり、Mは、周期表第4族から選ばれた金属を示し、jは、1~4の整数であり、Qは、ハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、jが2以上のときはQは互いに同一でも異

\*とをランダム共重合させて得られ、かつ、(i)メルトフローレート(ASTM D 1238, 230℃、2.16kg荷重)が0.5~50g/10分の範囲にあり、(ii) $\alpha$ -オレフィン含有量が0.5~5重量%であり、(iii) $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求められる、全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入あるいは1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合がいずれも0.2%以下であり、(iv)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めた分子量分布(Mw/Mn)が2.5~4であるポリプロピレン(A)99.5~99.95重量%と、造核剤(B)0.05~0.5重量%とを含有するポリプロピレン樹脂組成物を延伸ブロー成形してなることを特徴としている。

【0007】前記メタロセン触媒を形成するメタロセン化合物触媒成分としては、通常、下記一般式(1)または(2)で表わされるメタロセン化合物が好ましく用いられる。

【0008】

【化2】



…(2)

なっているもよい。)前記ポリプロピレン(A)の形成成分である $\alpha$ -オレフィンは、エチレンであることが好ましい。

【0010】前記造核剤(B)は、有機リン酸エステル系造核剤であることが好ましい。

【0011】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るポリプロピレン容器について具体的に説明する。本発明に係るポリプロピレン容器の素材として用いられるポリプロピレン樹脂組成物は、ポリプロピレン(A)および造核剤(B)を含有している。

ポリプロピレン(A)

本発明で用いられるポリプロピレン(A)は、結晶性樹脂であり、プロピレンと $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。

【0012】 $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレンまたは炭素原子数4~20の $\alpha$ -オレフィン、具体的には、1-

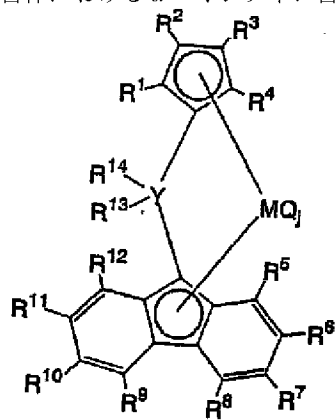
ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。中でも、エチレンおよび炭素原子数4～10の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特にエチレンが好ましい。

【0013】プロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体としては、具体的には、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体、プロピレン・1-ペンテンランダム共重合体、プロピレン・1-ヘキセンランダム共重合体、プロピレン・4-メチル-1-ペンテンランダム共重合体、プロピレン・1-オクテンランダム共重合体、プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体などを挙げることができる。これらのうちでは、プロピレン・エチレンランダム共重合体が最も好ましい。

【0014】本発明で用いられるポリプロピレン(A)は、好ましくは後述のメタロセン触媒を用いて調製されたプロピレンとエチレンおよび/または炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンとの結晶性ランダム共重合体である。本発明で用いられるポリプロピレン(A)は、下記

(i) メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 230℃, 2.16kg荷重)は、0.5～50g/10分、好ましくは10～45g/10分、さらに好ましくは20～40g/10分の範囲にある。メルトフローレートが上記範囲内にあると、得られるポリプロピレン樹脂組成物の流動性(成形性)とその成形品の機械的強度特性とのバランスが良好で、しかも、見映えのよい外観を有する成形品が得られる。

(ii) ポリプロピレン(A)すなわちプロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体における $\alpha$ -オレフィン含\*



…(1)

【0018】(式中、 $R^3$ は、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、および $R^{14}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原

\*有量は、0.5～5重量%、好ましくは1.0～2.0重量%の範囲内にある。この $\alpha$ -オレフィン含有量が上記範囲内にあると、機械的強度特性と透明性とのバランスに優れた成形品を調製することができるポリプロピレン樹脂組成物が得られる。

(iii)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求められる全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入あるいは1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合がいずれも0.2%以下、好ましくは0.1%以下、特に0.05%以下である。

(iv) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めた分子量分布( $M_w/M_n$ )が2.5～4、好ましくは2.5～3.5、より好ましくは2.9～3.2の範囲にある。

【0015】また、このポリプロピレン(A)は、さらに以下の(v)、(vi)の特性を有していることが好ましい。

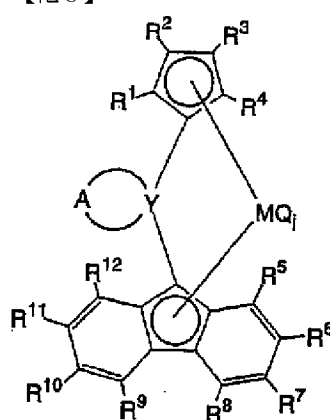
(v) n-デカン可溶分量(プロピレン単独重合体をn-デカンで150℃、2時間処理した後に室温に戻し、n-デカンに溶解した重量%)が2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。

(vi) 示差走査型熱量計(DSC)により測定される吸熱曲線の最大ピーク位置の温度( $T_m$ )は、通常132～160℃、好ましくは137～145℃、より好ましくは139～142℃の範囲にあることが望ましい。

【0016】本発明で用いられるポリプロピレン(A)は、たとえば特定のメタロセン触媒を用いて調製される。このようなメタロセン触媒を形成するメタロセン化合物触媒成分は、下記一般式(1)または(2)で表わされる。

【0017】

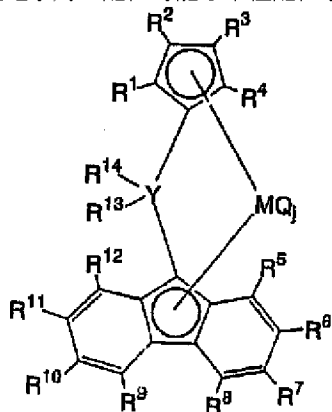
【化3】



…(2)

子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 $R^1$ ないし $R^{12}$ で示される基のうち、隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、一般式(1)の場合は $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^{12}$ から選ばれる基と $R^{13}$ ま

たは  $R^{14}$  が互いに結合して環を形成してもよく、Aは、不飽和結合および／または芳香族環を含んでもよい炭素原子数 2～20 の 2 価の炭化水素基を示し、Aは Y と共に形成する環を含めて 2 つ以上の環構造を含んでもよく、Y は、炭素原子またはケイ素原子であり、M は、周期表第 4 族から選ばれた金属を示し、j は、1～4 の整数であり、Q は、ハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子\*



…(1a)

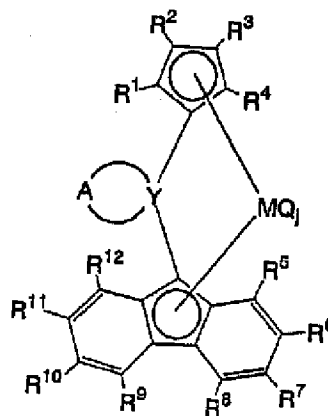
【0020】(式中、 $R^3$  は、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、および  $R^{14}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、一般式 (1 a) で示される化合物であって、 $R^3$  が tert-ブチル基またはトリメチルシリル基であり、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  が同時にメチル基またはフェニル基である場合は、 $R^6$  および  $R^{11}$  は同時に水素原子でなく、 $R^1$  ないし  $R^{12}$  で示される基のうち隣接した基は互いに結合して環を形成してもよく、一般式 (1 a) の場合は  $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^{12}$  から選ばれる基と  $R^{13}$  または  $R^{14}$  が互いに結合して環を形成してもよく、A は、不飽和結合および／または芳香族環を含んでもよい炭素原子数 2～

\*から選ばれ、j が 2 以上のときは Q は互いに同一でも異なってもよい。)

また、本発明で用いられる他のメタロセン化合物触媒成分としては、下記一般式 (1 a) または (2 a) で表わされるメタロセン化合物が挙げられる。

【0019】

【化 4】



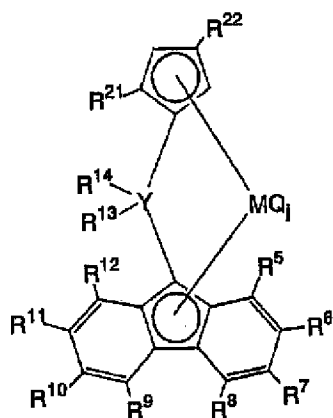
…(2a)

20 の 2 価の炭化水素基を示し、A は、Y と共に形成する環を含めて 2 つ以上の環構造を含んでもよく、Y は、炭素原子またはケイ素原子であり、M は、周期表第 4 族から選ばれた金属であり、j は、1～4 の整数であり、Q は、ハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、j が 2 以上のときは Q は互いに同一でも異なってもよい。)

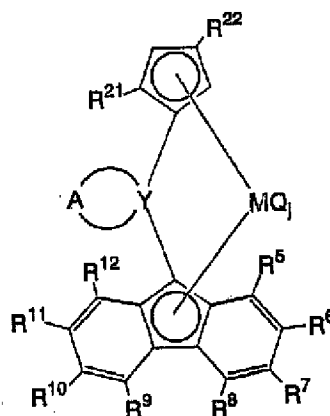
また、上記以外のメタロセン化合物触媒成分として、下記一般式 (1 b) または (2 b) で表わされるメタロセン化合物が挙げられる。

【0021】

【化 5】



... (1b)



... (2b)

【0022】(式中、 $R^{21}$  および  $R^{22}$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基から選ばれ、 $R^5$  ないし  $R^{12}$  のうち隣接した基は、互いに結合して環を形成してもよく、A は、不飽和結合および／または芳香族環を含んでもよい炭素原子数2～20の2価の炭化水素基を示し、A は、Yと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでもよく、Mは、周期表第4族から選ばれた金属を示し、Yは、炭素原子またはケイ素原子であり、j は、1～4の整数であり、Qは、ハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子から選ばれ、j が2以上のときはQは互いに同一でも異なってもよい。)

上記炭化水素基の好ましい例としては、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数7～20のアリールアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数7～20のアルキルアリール基などが挙げられる。

【0023】また、 $R^3$  は、イオウ、酸素などの異原子を含む環状の炭化水素基、たとえばチエニル基、フリル基などであってもよい。具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1,2,2-テトラメチルプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル、1-アダマンチル、2-アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル、メンチル、ノルボルニル、ベンジル、2-フェニルエチル、1-テトラヒドロナフチル、1-メチル-1-テトラヒドロナフチル、フェニル、ナフチル、トリルなどの炭化水素基が挙げられる。

【0024】上記ケイ素含有炭化水素基の好ましい例と

しては、ケイ素原子数1～4、かつ炭素原子数3～20のアルキルシリル基またはアリールシリル基が挙げられる。具体的には、トリメチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリルなどの基が挙げられる。なお、 $R^3$  は、立体的に高い置換基であることが好ましく、炭素原子数4以上の置換基であることがより好ましい。

【0025】上記の一般式(1)または(2)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれる。好ましい炭化水素基およびケイ素含有炭化水素基の具体例としては、上記と同様の基が挙げられる。

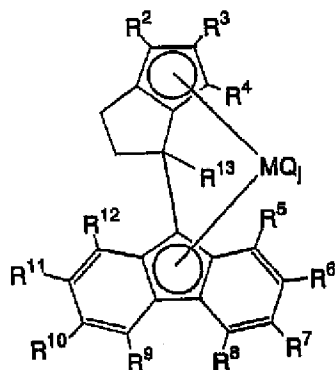
【0026】シクロペンタジエニル環に置換する  $R^1$  ないし  $R^4$  の隣接した置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。そのような置換シクロペンタジエニル基としては、インデニル、2-メチルインデニル、テトラヒドロインデニル、2-メチルテトラヒドロインデニル、2,4,4-トリメチルテトラヒドロインデニルなどが挙げられる。

【0027】また、フルオレン環に置換する  $R^5$  ないし  $R^{12}$  の隣接した置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。そのような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル、ジベンゾフルオレニル、オクタヒドロジベンゾフルオレニル、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニルなどが挙げられる。さらに、フルオレン環に置換する  $R^5$  ないし  $R^{12}$  の置換基は、合成上の容易さから左右対称、すなわち  $R^5$  と  $R^{12}$ 、 $R^6$  と  $R^{11}$ 、 $R^7$  と  $R^{10}$ 、 $R^8$  と  $R^9$  が同一の基であることが好ましく、無置換フルオレン、3,6-二置換フルオレン、2,7-二置換フルオレンまたは2,3,6,7-四置換フルオレンであることがより好ましい。ここでフルオレン環の3位、6位、2位、7位はそれぞれ  $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^6$ 、 $R^{11}$  に対応する。

【0028】上記一般式(1)または(2)において、

Yは、炭素原子またはケイ素原子である。上記一般式(1)で表わされるメタロセン化合物は、 $R^{13}$ と $R^{14}$ はYと結合し、架橋部として置換メチレン基または置換シリレン基を構成する。好ましい具体例としては、たとえば、メチレン、ジメチルメチレン、ジエチルメチレン、ジイソプロピルメチレン、メチルtert-ブチルメチレン、ジtert-ブチルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジナフチルメチレンまたはジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチルtert-ブチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルナフチルシリレン、ジナフチルシリレンなどが挙げられる。

\*



... (1c)

【0031】上記一般式(2)で表わされるメタロセン化合物において、Aは、不飽和結合および/または芳香族環を含んでもよい炭素原子数2~20の2価の炭化水素基であり、Yは、このAと結合し、シクロアルキリデン基、シクロメチレンシリレン基などを構成する。また、Aは、Yと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでもよい。

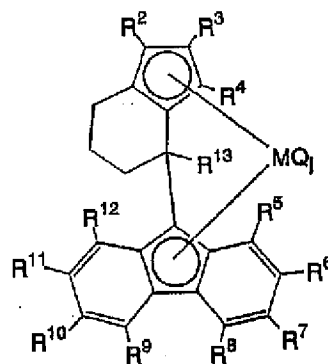
【0032】好ましい具体例としては、たとえばシクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシルリデン、シクロヘプチリデン、ビスシクロ[3.3.1]ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデン、ジヒドロインダニリデン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレンなどが挙げられる。

【0033】上記一般式(1)または(2)において、Mは、周期表第4族から選ばれる金属であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。上記一般式(1)または(2)において、jは1~4の整数である。上記一般式(1)または(2)において、Qはハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、アニオン配位子、または孤立電子対で配位可能な中

\*【0029】また、上記一般式(1)で表わされるメタロセン化合物は、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ または $R^{12}$ から選ばれる置換基と、架橋部の $R^{13}$ または $R^{14}$ が互いに結合して環を形成してもよい。そのような構造の一例として、 $R^1$ と $R^{14}$ が互いに結合して環を形成した場合を下記に例示する。下記一般式(1c)で表わされるメタロセン化合物では、架橋部とシクロペンタジエニル基が一体となり、テトラヒドロペンタレン骨格を形成し、下記一般式(1d)で表わされるメタロセン化合物では、架橋部とシクロペンタジエニル基が一体となり、テトラヒドロインデニル骨格を形成している。また同様に、架橋部とフルオレニル基が互いに結合して環を形成してもよい。

【0030】

【化6】



... (1d)

性配位子から選ばれる。jが2以上のときはQは、互いに同一でも異なってもよい。

【0034】ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものが挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基；アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基；メシレート、トシレート等のスルホネート基などが挙げられる。

【0035】孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類が挙げられる。Qは、少なくとも一つはハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

【0036】以下に、上記一般式(1)または(2)で表わされる、本発明に係るメタロセン化合物の具体例を示す。まず、メタロセン化合物の $MQ_j$ (金属部分)を除いたりガンド構造を、表記上、Cp(シクロペンタジエニル環部分)、Bridge(架橋部分)、Flu(フルオレニル環部分)の3つに分け、それぞれの部分構造の具体例、およびそれらの組み合わせによるリガンド構造の具

体例を以下に示す。

【0037】

\* 【化7】

\*

Cpの具体例

	a1
	a2
	a3
	a4
	a5
	a6
	a7
	a8
	a9
	a10









	a11
	a12
	a13
	a14
	a15
	a16
	a17
	a18
	a19
	a20

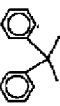

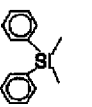




	a21
	a22
	a23
	a24
	a25

【0038】

【化8】



	b1
	b2
	b3
	b4
	b5
	b6
	b7
	b8

	b9
	b10
	b11
	b12
	b13
	b14
	b15

【0039】

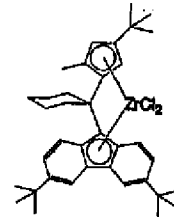
【化9】

	c1
	c2
	c3
	c4
	c5
	c6
	c7

\* 【0040】好ましいリガンド構造を有するメタロセン化合物の具体例として下記の化合物を挙げることができる。

【0041】

【化10】



10

【0042】 $MQ_3$ の具体的な例示としては、 $ZrCl_2$ 、 $ZrBr_2$ 、 $ZrMe_2$ 、 $Zr(OTs)_2$ 、 $Zr(OMs)_2$ 、 $Zr(OTf)_2$ 、 $TiCl_2$ 、 $TiBr_2$ 、 $TiMe_2$ 、 $Ti(OTs)_2$ 、 $Ti(OMs)_2$ 、 $Ti(OTf)_2$ 、 $HfCl_2$ 、 $HfBr_2$ 、 $HfMe_2$ 、 $Hf(OTs)_2$ 、 $Hf(OMs)_2$ 、 $Hf(OTf)_2$ などが挙げられる。ここでTsはp-トルエンスルホン基、Msはメタンスルホン基、Tfはトリフルオロメタンスルホン基を示す。

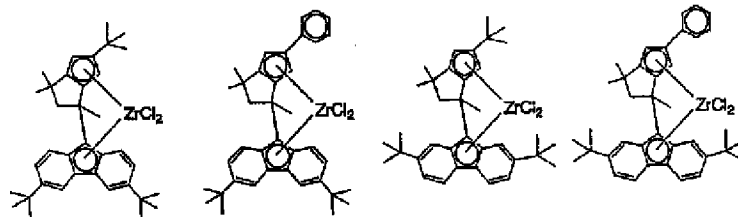
20

【0043】さらに、Cp環の置換基と、架橋部の置換基が互いに結合して環を形成したメタロセン化合物として、例えば下記のような化合物が挙げられる。

【0044】

【化11】

\*



【0045】上記一般式(1)または(2)で表わされる、本発明に係るメタロセン化合物としては、以下のような化合物などが好ましく例示される。一般式(1)で、 $R^1$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ がメチル、 $R^3$ がtert-ブチル、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ が水素、 $R^6$ 、 $R^{11}$ がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【0046】一般式(1)で、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ がメチル、 $R^3$ が1-メチル-1-シクロヘキシル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ が水素、 $R^7$ 、 $R^{10}$ がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。一般式(1)で、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ がメチル、 $R^3$ がtert-ブチル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{12}$ が水素、 $R^6$ と $R^7$ が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【0047】一般式(1)で、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ がメチル、 $R^3$ がトリメチルシリル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{12}$ が水素、 $R^6$ と $R^7$ が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【0048】一般式(1)で、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ がメチル、 $R^3$ が1,1-ジメチルプロピル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ が水素、 $R^7$ 、 $R^{10}$ がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。一般式(1)で、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ がメチル、 $R^3$ が1-エチル-1-メチルプロピル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ が水素、 $R^7$ 、 $R^{10}$ がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【0049】一般式(1)で、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ がメチル、 $R^3$ が1,1,3-トリメチルブチル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、

50

$R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^7$ 、 $R^{10}$  がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。一般式(1)で、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  がメチル、 $R^3$  が1,1-ジメチルブチル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^7$ 、 $R^{10}$  がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【0050】一般式(1)で、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  がメチル、 $R^3$  がtert-ブチル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^6$ 、 $R^{11}$  がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。一般式(1)で、 $R^3$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  がフェニル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^6$ と $R^7$ が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【0051】一般式(1)で、 $R^3$  がトリメチルシリル、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  がフェニル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^6$ と $R^7$ が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【0052】一般式(1)で、 $R^{13}$  がメチル、 $R^{14}$  がフェニル、 $R^3$  がtert-ブチル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^7$ 、 $R^{10}$  がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。一般式(1)で、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  がエチル、 $R^3$  がtert-ブチル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^7$ 、 $R^{10}$  がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【0053】一般式(2)で、 $R^1$  がメチル、 $R^3$  がtert-ブチル、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が水素、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。一般式(2)で、 $R^1$  がメチル、 $R^3$  がtert-ブチル、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^7$ 、 $R^{10}$  がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。

【0054】一般式(2)で、 $R^3$  がトリメチルシリル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^6$ 、 $R^{11}$  がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。一般式(2)で、 $R^3$  がトリメチルシリル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^7$ 、 $R^{10}$  がtert-ブチル、Mがジルコニウ

ム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。

【0055】一般式(2)で、 $R^3$  がtert-ブチル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^7$ 、 $R^{10}$  がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_4-$ であるメタロセン化合物。一般式(2)で、 $R^3$  が1,1-ジメチルプロピル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^7$ 、 $R^{10}$  がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_5-$ であるメタロセン化合物。

【0056】一般式(2)で、 $R^3$  がtert-ブチル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^6$ と $R^7$ が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ が互いに結合して環を形成した $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$ 、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2、Aが $-(CH_2)_4-$ であるメタロセン化合物。

【0057】一般式(1)で、 $R^1$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  がメチル、 $R^3$  がtert-ブチル、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^7$ 、 $R^{10}$  がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。一般式(1)で、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  がメチル、 $R^3$  がtert-ブチル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^7$ 、 $R^{10}$  がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【0058】一般式(1)で、 $R^1$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  がメチル、 $R^3$  がtert-ブチル、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が水素、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。一般式(1)で、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  がメチル、 $R^3$  がトリメチルシリル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^7$ 、 $R^{10}$  がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。

【0059】一般式(1)で、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  がフェニル、 $R^3$  がトリメチルシリル、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が水素、 $R^7$ 、 $R^{10}$  がtert-ブチル、Mがジルコニウム、Yが炭素、Qが塩素、jが2であるメタロセン化合物。上記のようなメタロセン化合物は、1種単独で、または2種以上組合わせて用いることができる。また上記のようなメタロセン化合物は、粒子状担体に担持させて用いることもできる。

【0060】このような粒子状担体としては、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、 $CaO$ 、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $BaO$ 、 $ThO$ などの無機担体、ポリエチレン、プロピレン系ブロック共重合体、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの有機担体を用いる

ことができる。これらの粒子状担体は、1種単独で、または2種以上組合わせて用いることができる。

【0061】本発明では上記メタロセン触媒の助触媒の一つとして、アルミノキサンを用いることができる。従来公知のようにアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0062】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリアイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリアイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウム等のトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

【0063】また、アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。アルミノキサンの溶液または懸濁液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、

オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。

【0064】その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。なお有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。イオン化イオン性化合物としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

【0065】ルイス酸としては、BR<sub>3</sub>。(式中、Rはフッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトルフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(*p*-トリル)ボロン、トリス(*o*-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0066】イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることができる。具体的に、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。ジアルキルアンモニウム塩としては、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることができる。

【0067】ボラン化合物としては、デカボラン(14)、ビス[トリ(*n*-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(*n*-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(*n*-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、ビス[トリ(*n*-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カ

ルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0068】 上記のようなイオン化イオン性化合物は、1 種単独で、または 2 種以上組合わせて用いることができる。前記有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物は、上述した粒子状担体に担持させて用いることもできる。また、触媒を形成するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物とともに以下のような有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

【0069】 有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも 1 個の Al-炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、たとえば下記一般式で表される有機アルミニウム化合物が挙げられる。

$(R^1)_m Al(O(R^2))_n HpXq$  (式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が通常 1~15、好ましくは 1~4 の炭化水素基を示し、X はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $p$  は  $0 \leq p < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  を満たす数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$  である。)

本発明で用いられるポリプロピレン (A) は、上記したメタロセン触媒の存在下に、常法に従い、プロピレンと少量のエチレンおよび/または炭素原子数 4~20 の  $\alpha^*$

\*-オレフィンとをランダム共重合させることにより調製することができる。

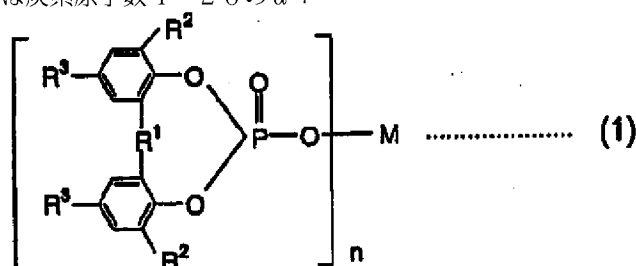
【0070】 ポリプロピレン (A) の重合工程は、通常、約  $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは約  $50 \sim 100^\circ\text{C}$  温度で、また通常、常圧  $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは約  $2 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$  の圧力下で行なわれる。プロピレンの重合は、回分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行なうことができる。好ましい方法としては、 $M_w/M_n$  が前記した範囲内になるよう、2 段または多段で重合する方法、あるいは 2 種類以上の分子量の異なったポリプロピレンを混合する方法を挙げることができる。

#### 【0071】 造核剤 (B)

本発明で用いられる造核剤 (B) としては、ソルビトール系化合物、有機リン酸エステル系化合物、C4~C12 の脂肪族ジカルボン酸およびその金属塩などを挙げることができる。これらのうちでは、有機リン酸エステル系化合物が好ましい。有機リン酸エステル系化合物は、次に示す一般式 (1) および/または (2) で表わされる化合物である。

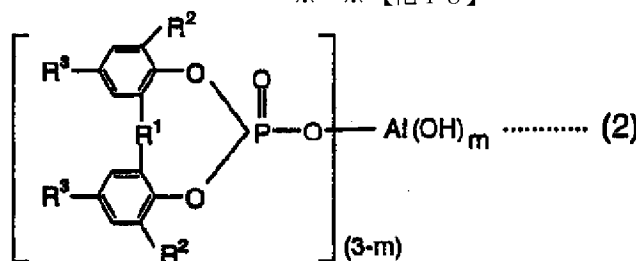
#### 【0072】

#### 【化 12】



#### 【0073】

#### ※ ※ 【化 13】

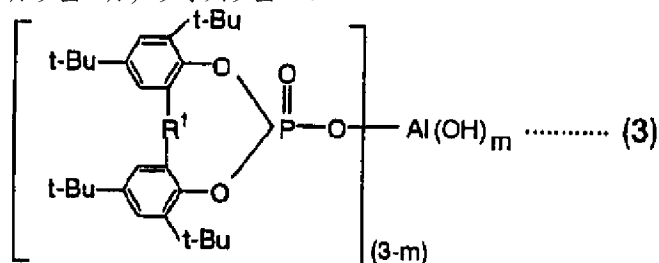


【0074】 前記の式 (1)、(2) 中、 $R^1$  は、炭素原子数 1~10 の 2 価炭化水素基であり、 $R^2$  および  $R^3$  は、水素または炭素原子数 1~10 の炭化水素基であって、 $R^2$  と  $R^3$  は同じであっても異なってもよく、M は、1~3 価の金属原子であり、 $n$  は 1~3 の整数であり、 $m$  は 1 または 2 である。

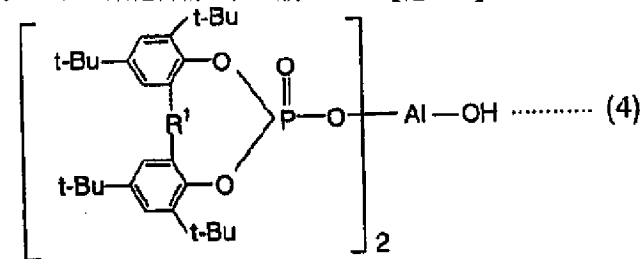
【0075】 一般式 (1) で表わされる有機リン酸エステル系化合物の具体例としては、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチ

ルフェニル) フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス (4-*i*-プロピル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデ

ン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、  
ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス (4,6-ジ-*m*-  
チルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オ  
クチルメチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォ  
スフェート、カルシウム-ビス- (2,2'-メチレン-ビス  
(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート)、マ  
グネシウム-ビス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチル  
フェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス [2,2'-  
メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェ  
ート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-  
*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-  
メチレン-ビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォス  
フェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス (4-*m*-ブ  
チル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウ  
ム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*m*-チルフェニル) フォ  
スフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-  
エチルフェニル) フォスフェート、カリウム-2,2'-エチ  
リデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェー\*



【0078】式 (3) において、 $R^1$  は、炭素原子数 1  
～10 の 2 価炭化水素基であり、 $m$  は 1 または 2 であ  
る。特に好ましい有機リン酸エステル系化合物は、一般※



【0080】式 (4) において、 $R^1$  は、メチレン基ま  
たはエチリデン基である。具体的には、ヒドロキシアル  
ミニウム-ビス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチ  
ル) フォスフェート]、またはヒドロキシアルミニウム  
-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチル) フォ  
スフェート] である。前記ソルビトール系化合物として  
は、具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、  
1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソル  
ビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデ  
ンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベン  
ジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,  
4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリ  
デン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-  
エチルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソル

\* ト、カルシウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-  
*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-  
ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニ  
ル) フォスフェート]、バリウム-ビス [2,2'-エチリデ  
ン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]  
、アルミニウム-トリス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-  
*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、アルミニウム-ト  
リス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニ  
ル) フォスフェート]、およびこれらの 2 種以上の混合  
物などを挙げることができる。

【0076】一般式 (2) で表わされるヒドロキシアル  
ミニウムフォスフェート化合物も使用可能な有機リン酸  
エステル系化合物であって、特に  $R^2$  および  $R^3$  が共に *t*-  
ブチル基である、一般式 (3) で表わされる化合物が好  
ましい。

【0077】

【化 14】

※ 式 (4) で表わされる化合物である。

【0079】

【化 15】

ビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-メチルベンジリデン) ソル  
ビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-エチルベンジリデン) ソル  
ビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*n*-プロピルベンジリデン)  
ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*i*-プロピルベンジリデ  
ン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*n*-ブチルベンジリ  
デン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*s*-ブチルベンジ  
リデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*t*-ブチルベン  
ジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-メトキシベ  
ンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-エトキシ  
ベンジリデン) ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-  
*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベ  
ンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-ク  
ロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビト  
ール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベン

ジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトールもしくは1,3,2,4-ジ (*p*-クロルベンジリデン) ソルビトールなどを例示することができる。特に、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-メチルベンジリデン) ソルビトールまたは1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトールが好ましい。

【0081】本発明で使用可能なC4～C12の脂肪族ジカルボン酸およびその金属塩としては、具体的には、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、およびこれらのLi、Na、Mg、Ca、Ba、Al塩などを挙げることができる。。また、本発明で造核剤(B)として使用可能な芳香族カルボン酸およびその金属塩としては、安息香酸、アリル置換酢酸、芳香族ジカルボン酸およびこれらの元素周期律表I、II、III族に属する金属の塩であり、具体的には、安息香酸、*p*-イソプロピル安息香酸、*o*-第3級ブチル安息香酸、*p*-第3級ブチル安息香酸、モノフェニル酢酸、ジフェニル酢酸、フェニルジメチル酢酸、フタル酸、およびこれらのLi、Na、Mg、Ca、Ba、Al塩などを挙げることができる。

#### 【0082】ポリプロピレン樹脂組成物

本発明で用いられるポリプロピレン樹脂組成物は、ポリプロピレン(A)および造核剤(B)100重量%に対して、造核剤(B)は0.05～0.5重量%、好ましくは0.2～0.3重量%の割合で用いられる。造核剤(B)が上記割合で用いられると、得られるポリプロピレン樹脂組成物からは、透明性および剛性に優れたポリプロピレン延伸ブロー成形容器を調製することができる。

【0083】本発明で用いられるポリプロピレン樹脂組成物のメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 230℃、荷重2.16kg)は、0.5～50g/10分の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは20～40g/10分の範囲内にあることが望ましい。本発明で用いられるポリプロピレン樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲内において、必要に応じて耐熱安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、充填剤等の添加剤を配合することができる。

【0084】前記したポリプロピレン(A)、造核剤(B)、および必要に応じて他の添加剤等をヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーブレンダー、リボンブレンダーなどを用いて混合した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどを用いて溶融混練することによって、上記各成分および添加剤が均一に分散混合された高品質のポリプロピレン樹脂組成物が得られる。

#### 【0085】ポリプロピレン容器

本発明に係るポリプロピレン容器は、上記のポリプロピレン樹脂組成物を延伸ブロー成形して得られるブロー成形容器である。本発明に係るポリプロピレン容器の製造方法においては、上記ポリプロピレン樹脂組成物から延伸ブロー成形により、容器を製造する。

【0086】具体的には、ポリプロピレン樹脂組成物を溶融し、金型内にこの樹脂組成物を射出成形することによりプリフォームを形成し、次いで、このプリフォームをそのままか、あるいは加熱した後、このプリフォームを縦方向に強制的に延伸し、その後、横方向にプリフォーム中に加熱気体を導入することにより、このプリフォームを横方向に延伸して、本発明に係るポリプロピレン容器を成形する。

【0087】プリフォームの延伸倍率は、最終容器形状、成形を行なう機械、使用する樹脂組成物にもよるが、縦方向に1.5～4.0倍、横方向に1.5～4.0倍延伸成形するのが望ましい。

#### 【0088】

【発明の効果】本発明によれば、透明性と剛性とのバランスに優れたポリプロピレン容器が得られる。したがって、本発明に係るポリプロピレン容器は、化粧品、飲料水等の容器として好適である。また、本発明に係るポリプロピレン容器は、防湿性、低温耐衝撃性に優れ、しかも、耐熱性に優れている。したがって、本発明に係るポリプロピレン容器中に、高温の内容物を充填することができる。

#### 【0089】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例、比較例における性能評価は次の方法に従って行なった。

##### (1) 剛性

インジェクションブロー成形を実施し、得られた容器から剛性試験用試験片を切り出し、ASTM D 790に準じて曲げ剛性率を測定し、この剛性率をもって剛性を評価した。

##### (2) ヘイズ (透明性)

ヘイズは、ASTM D 1003の方法に準じて測定した。

##### (3) 耐熱性

ASTM D 648に準じて耐熱性試験を行なって、寸法変化を測定し、この寸法変化をもって耐熱性を評価した。

#### 【0090】

##### 【実施例1】[メタロセン化合物の合成]

<ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成>

(1) 4,4'-ジ-tert-ブチルジフェニルメタンの合成

300ml容量の二口フラスコを十分に窒素置換し、 $\text{AlCl}_3$  38.4g (289mmol)を入れ、 $\text{CH}_3\text{NO}_2$  80mlを加えて溶解し、これを溶液(1)とした。滴下ロートと磁気攪拌子を備えた500ml容量の三口フラスコを十分に窒素置換し、これにジフェニルメタン25.6g (152mmol)と2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール43.8g (199mmol)を入れ、 $\text{CH}_3\text{NO}_2$  80mlを加えて溶解した。攪拌しながら氷浴で冷却した。(1)の溶液を35分かけて滴下した後、反応液を12℃で1時間攪拌した。反応液を氷水500ml中に注ぎ、ヘキサン800mlで反応生成物を抽出した。その反応生成物を含む有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液600mlで洗浄し、続いて $\text{MgSO}_4$ で乾燥した。 $\text{MgSO}_4$ をろ別した後、溶媒をエバポレートして得られたオイルを-78℃に冷却して固体を析出させ、それをろ過で回収し、エタノール300mlで洗浄した。減圧下で乾燥して、4,4'-ジ-tert-ブチルジフェニルメタンを得た。その収量は18.9gであった。

(2) 2,2'-ジヨード-4,4'-ジ-tert-ブチルジフェニルメタンの合成

磁気攪拌子を備えた200ml容量のフラスコに、4,4'-ジ-tert-ブチルジフェニルメタン1.95 (6.96mmol)と $\text{HI}$  0.78g (3.48mmol)、 $\text{I}_2$  1.55g (6.12mmol)、conc $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.48mlを入れた。これに酢酸17.5ml、水3.75mlを加え、攪拌しながら90℃に加熱し5時間反応させた。反応液を氷水50ml中に注ぎ、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ で反応生成物を抽出した。その反応生成物を含む有機層を飽和 $\text{NaHSO}_4$ 水溶液100mlで洗浄し、続いて $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を添加し、攪拌後 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ をろ別した。さらに有機層を水800mlで洗浄後、 $\text{Mg}_2\text{SO}_4$ を加えて乾燥した。 $\text{Mg}_2\text{SO}_4$ をろ別した後、溶媒を留去して黄色オイルを得た。この黄色オイルをカラムクロマトグラフィーにより精製し、2,2'-ジヨード-4,4'-ジ-tert-ブチルジフェニルメタンを得た。その収量は3.21gであった。

(3) 3,6-ジ-tert-ブチルフルオレンの合成

50ml容量の二口フラスコに、2,2'-ジヨード-4,4'-ジ-tert-ブチルジフェニルメタン3.21g (6.03mmol)、銅粉2.89g (47.0mmol)を入れ、230℃に加熱し、攪拌しながら5時間反応させた。反応生成物をアセトンで抽出し、溶媒を留去し、赤褐色オイルを得た。この赤褐色オイルからカラムクロマトグラフィーにより薄黄色のオイルを得た。未反応原料を含むフラクションは再度カラムにかけて目的物のみ回収した。メタノールで再結晶して白色固体の3,6-ジ-tert-ブチルフルオレンを得た。その収量は1.08gであった。

(4) 1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエンの合成

窒素雰囲気下で、濃度2.0mol/lのtert-ブチルマグネシウムクロライド/ジエチルエーテル溶液(450ml、0.90mol)に脱水ジエチルエーテル(350ml)を加えた溶液に、氷冷下で0℃を保ちながら3-メチルシクロペンテン-2-オン(43.7g、0.45mol)の脱水ジエチルエーテル(150ml)溶液を滴下し、さらに室温で15時間攪拌した。反応溶液に塩化アンモニウム(80.0g、1.50mol)の水(350ml)溶液を、氷冷下で0℃を保ちながら滴下した。この溶液に水(2500ml)を加え攪拌した後、反応生成物を含む有機層を分離して水で洗浄した。この有機層に、氷冷下で0℃を保ちながら10%塩酸水溶液(82ml)を加えた後、室温で6時間攪拌した。この反応液の有機層を分離し、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウム(乾燥剤)で乾燥した。乾燥剤を濾過し、濾液から溶媒を留去して液体を得た。この液体を減圧蒸留(45~47℃/10mmHg)することにより14.6gの淡黄色の液体(1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエン)を得た。その分析値を以下に示す。

【0091】 $^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$  中、TMS基準)

$\delta$  6.31+6.13+5.94+5.87 (s+s+t+d, 2H)、3.04+2.95 (s+s, 2H)、2.17+2.09 (s+s, 3H)、1.27 (d, 9H)

(5) 3-tert-ブチル-5,6,6-トリメチルフルベンの合成  
窒素雰囲気下で1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエン(13.0g、95.6mmol)の脱水メタノール(130ml)溶液に、氷冷下で0℃を保ちながら脱水アセトン(55.2g、950.4mmol)を滴下し、さらにピロリジン(68.0g、956.1mmol)を滴下した後、室温で4日間攪拌した。反応液をジエチルエーテル(400ml)で希釈した後、水400mlを加えた。反応生成物を含む有機層を分離し、0.5Nの塩酸水溶液(150ml×4)、水(200ml×3)、飽和食塩水(150ml)で洗浄した後、無水硫酸マグネシウム(乾燥剤)で乾燥した。乾燥剤を濾過し、濾液から溶媒を留去して液体を得た。この液体を減圧蒸留(70~80℃/0.1mmHg)することにより10.5gの黄色の液体(3-tert-ブチル-5,6,6-トリメチルフルベン)を得た。その分析値を以下に示す。

【0092】 $^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$  中、TMS基準)

$\delta$  6.23 (s, 1H)、6.05 (d, 1H)、2.23 (s, 3H)、2.17 (d, 6H)、1.17 (s, 9H)

(6) 2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエン)-2-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)プロパンの合成

3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン(0.9g、3.4mmol)



o 1) のTHF (30ml) 溶液に、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (2.1ml、3.4mmo 1) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で6時間撹拌した。さらに、氷冷下で、この赤色溶液に3-tert-ブチル-5,6,6-トリメチルフルベン (0.6g、3.5mmo 1) のTHF (15ml) 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、室温で12時間撹拌した後に水30mlを加えた。ジエチルエーテルで抽出、分離した反応生成物を含む有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して固体を得た。この固体を熱メタノールから再結晶して1.2gの淡黄色の固体 (2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) プロパン) を得た。その分析値を以下に示す。

【0093】<sup>1</sup>H-NMR (270MHz, CDCl<sub>3</sub> 中、TMS基準)

δ 7.72 (d, 2H)、7.18-7.05 (m, 4H)、6.18-5.99 (s+s, 1H)、4.32-4.18 (s+s, 1H)、3.00-2.90 (s+s, 2H)、2.13-1.98 (t+s, 3H)、1.38 (s, 18H)、1.19 (s, 9H)、1.10 (d, 6H)

(7) ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で、2-(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-2-(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) プロパン (1.3g、2.8mmo 1) のジエチルエーテル (40ml) 溶液にn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (3.6ml、5.8mmo 1) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で16時間撹拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去して赤橙色の固体を得た。この固体に-78℃でジクロロメタン150mlを加えて撹拌溶解し、次いで、この溶液を-78℃に冷却したジルコニウムテトラクロライド (THF) 2錯体 (1.0g、2.7mmo 1) のジクロロメタン (10ml) 懸濁液に加え、-78℃で6時間撹拌し、室温で一昼夜撹拌した。この反応溶液から溶媒を減圧下で除去し、オレンジ色の固体を得た。さらに、この固体をトルエンで抽出、セライト濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去した後、ジエチルエーテルから再結晶し0.18gのオレンジ色の固体 (ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド) を得た。その分析値を以下に示す。

【0094】<sup>1</sup>H-NMR (270MHz, CDCl<sub>3</sub> 中、TMS基準)

δ 7.98 (dd, 2H)、7.90 (d, 1H)、7.69 (d, 1H)、7.32-7.25 (m, 2H)、6.01 (d, 1H)、5.66 (d, 1H)、2.54

(s, 3H)、2.36 (s, 3H)、2.28 (s, 1H)、1.43 (d, 18H)、1.08 (s, 9H)  
<ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロライドの合成>Organometallics, 13,954 (1994) に記載の方法に従って、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロライドを合成した。

〔シリカ担持メチルアルミノキサン調製〕十分に窒素置換した500ml容量の反応器に、シリカ20g (旭硝子 (株) 製、商品名 H-121、窒素下150℃で4時間乾燥したもの)、およびトルエン200mlを仕込み、撹拌しながらメチルアルミノキサン60ml (アルベマール社製、10重量%トルエン溶液) を窒素雰囲気下で滴下した。次いで、この混合物を110℃で4時間反応させた後、反応系を放冷して固体成分を沈澱させ、上澄み溶液をデカンテーションによって取り除いた。続いて、固体成分をトルエンで3回、ヘキサンで3回洗浄し、シリカ担持メチルアルミノキサンを得た。

〔プロピレン・エチレンランダム共重合体 (A) の製造〕十分に窒素置換した1000ml容量の二口フラスコ中に、シリカ担持メチルアルミノキサンをアルミニウム換算で20mmo 1入れ、ヘプタン500mlに懸濁させた。次いで、その懸濁液に、ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド54mg (0.088mmo 1) をトルエン溶液として加えた後、次いで、トリイソブチルアルミニウム (80mmo 1) を加え、30分撹拌して触媒懸濁液とした。

【0095】十分に窒素置換した内容積200リットルのオートクレーブに、上記の触媒懸濁液を添加し、50kgの液化プロピレン、150Nリットルのエチレン、および30Nリットルの水素を仕込み、3.0~3.5MPaの圧力下、60℃で60分重合を行なった。重合終了後、メタノールを加えて重合を停止させ、未反応のプロピレンをパージしてプロピレン・エチレンランダム共重合体 (A) を得た。これを真空下80℃で6時間乾燥した。乾燥後のプロピレン・エチレンランダム共重合体 (A) の収量は23kgであった。

【0096】上記のようにして得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体 (A) は、融点 (T<sub>m</sub>) が149℃であり、MFR (ASTM D 1238, 230℃、2.16kg荷重) が30g/10分であり、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) が147,000であり、数平均分子量 (M<sub>n</sub>) が71,000であり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が2.1であり、エチレン含有量が1.3モル%であり、n-デカン可溶成分量が0.3重量%であった。また、この共重合体 (A) の立体規則性は、mmmm分率が95.0%であり、2,1-挿入の割合が0.02%であり、1,3-挿入の割合が0.09%であった。

【0097】また、上記プロピレン・エチレンランダム共重合体 (A) の重合において、水素の仕込量を 15 N リットルとする以外は、全く同様にして、融点 (Tm) が 149℃、MFR (ASTM D 1238, 230℃、2.16kg 荷重) が 12 g/10 分、Mw/Mn が 2.1、エチレン含有量が 1.3 モル%、n-デカン可溶成分量が 0.3 重量%、mmmm 分率が 95.0%、2,1-挿入の割合が 0.02%、1,3-挿入の割合が 0.09% のプロピレン・エチレンランダム共重合体 (B) を製造した。

【0098】そして、このプロピレン・エチレンランダム共重合体 (A) とプロピレン・エチレンランダム共重合体 (B) とを混合して、Mw/Mn が 2.9 のプロピレン・エチレンランダム共重合体組成物 (C) を得た。上記のようにして得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体組成物 (C) 100 重量部を、ヘンシェルミキサー中に供給し、さらに造核剤としてヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート] 0.1 重量部を添加し、攪拌混合した。

【0099】次いで、得られた混合物を、二軸押出機 (40 mmφ) を用いて樹脂温度 200℃ で溶融混練し、その混練物を押し出してポリプロピレン樹脂組成物のペレットを得た。得られた組成物の MFR (ASTM D 1238, 230℃、2.16kg 荷重) は、30 g/10 分であった。

〔延伸ブロー成形容器の製造〕射出延伸ブロー成形機 [(株) フロンティア社製、efb2000] にて、上記ポリプロピレン樹脂組成物を用い、容量 500 ml の容器の成形を行なった。

【0100】具体的には、まず射出成形機でポリプロピレン樹脂組成物を樹脂温度 200℃ に溶融し、水循環回路により 15℃ に温度調節された第一の金型に射出成形して、プリフォームを成形した。次いで、第二の金型で、このプリフォームを 133℃ に加熱 (アニール) 後、予備ブローを行ない、その後直ちに延伸棒にて縦方向に 2.4 倍延伸した。

【0101】次いで、このプリフォーム内に 5 kgf/cm<sup>2</sup> の加圧空気を吹き込んで 500 ml 容量のボトル容器の形状にプリフォームを拡張した。そして、その工程で、拡張したプリフォームを 10 秒間放置した後、その容器内に 5℃ の冷却空気を注入して容器を冷却し、型を開いてボトル容器を取り出した。以上の方法により成形されたボトル容器は、成形時に何の問題もなく成形を行なうことができ、透明性に極めて優れていた。

【0102】得られたボトル容器について、剛性、ヘイズおよび耐熱性の評価試験を上記方法に従って行なった。その結果を表 1 に示す。

### 【0103】

【比較例 1】この比較例 1 で使用する、塩化マグネシウム担持チタン触媒 (チーグラ-ナッタ触媒) を用いて製造された市販のプロピレン・エチレンランダム共重合体 (D) [(株) グランドポリマー製、商品名 J207RT] の物性は以下の通りである。

【0104】プロピレン・エチレンランダム共重合体 (D) は、融点 (Tm) が 154℃ であり、MFR (230℃) が 30 g/10 分であり、Mw/Mn が 4.5 であり、n-デカン可溶成分量が 2.0 重量% であった。2,1-挿入と 1,3-挿入は共に検出されなかった。このプロピレン・エチレンランダム共重合体 (D) を用いて、実施例 1 と同様にしてポリプロピレン樹脂組成物を製造した。

〔延伸ブロー成形容器の製造〕実施例 1 において、実施例 1 で得たポリプロピレン樹脂組成物の代わりに、この比較例 1 で調製したポリプロピレン樹脂組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。結果を表 1 に示す。

### 【0105】

【比較例 2】メタロセンとして、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 70 mg 用いた以外は、実施例 1 のプロピレン・エチレンランダム共重合体 (A) の製造と同様にして、プロピレン・エチレンランダム共重合体 (E) を得た。

【0106】得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体 (E) の収量は、16.3 kg であった。このプロピレン・エチレンランダム共重合体 (E) は、融点 (Tm) が 140℃ であり、MFR (230℃) が 30 g/10 分であり、Mw/Mn が 2.4 であり、n-デカン可溶分量は 0.8 重量% であり、エチレン含量が 1.3 モル% であった。また、プロピレン・エチレンランダム共重合体 (E) の立体規則性は、mmmm 分率が 94.8% であり、2,1-挿入の割合が 0.91% であり、1,3-挿入の割合が 0.11% であった。

【0107】次いで、このプロピレン・エチレンランダム共重合体 (E) を用いて、実施例 1 と同様にしてポリプロピレン樹脂組成物を製造した。

〔延伸ブロー成形容器の製造〕実施例 1 において、実施例 1 で得たポリプロピレン樹脂組成物の代わりに、この比較例 2 で調製したポリプロピレン樹脂組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ボトル容器を製造しようとしたが、ボトルの延伸が不均一になり、良好な製品が得られなかった。

### 【0108】

【表 1】

表 1

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
剛 性			
曲げ剛性率 [MPa]	1220	800	—
透 明 性			
ヘイズ [%]	10	15	—
耐熱性の評価	合格	合格	—
寸法変化 [mm]	0.05	0	—
成形性の評価	○	○	×

(註 1) 耐熱性の評価：寸法変化が 3.0 mm 以下のものを合格とし、3.1 mm 以上のものを不合格とした。

(註 2) 成形性の評価：成形性が良好なものを○、成形できなかったものを×で表示した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
// B 2 9 K 23:00		B 2 9 L 22:00	
B 2 9 L 22:00		B 6 5 D 1/00	A

F ターム(参考) 3E033 AA01 BA16 CA03 CA06 CA08  
CA18 FA03 GA02  
4F208 AA11A AA11C AA11H AB08  
AG07 AH55 LA04 LB01  
4J002 BB141 BB151 EF066 EF096  
EG056 EG076 EL106 EW046  
FD206  
4J028 AA01A AB01A AC01A AC10A  
AC28A BA00A BA01B BB00A  
BB01B BC25B CB65C CB94C  
EA01 EA02 EA03 EA04 EB02  
EB03 EB04 EB05 EB07 EB08  
EB09 EB10 EC02 EC03 EC04  
FA01 FA04 GA06 GA07 GA12  
4J128 AA01 AB01 AC01 AC10 AC28  
AD00 BA00A BA01B BB00A  
BB01B BC25B CB65C CB94C  
EA01 EA02 EA03 EA04 EB02  
EB03 EB04 EB05 EB07 EB08  
EB09 EB10 EC02 EC03 EC04  
FA01 FA04 GA06 GA07 GA12

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the polypropylene container obtained by stretch blow molding.

[0002]

[Background of the Invention]The container made from polypropylene is lightweight and chemical resistance is excellent.

And since transparency is excellent, it is widely used as containers, such as foodstuffs, toiletries, a detergent, and medical application.

Fuse polypropylene resin in the manufacturing method of the container of polypropylene, and direct extrusion of the parison is carried out to it, A direct blow molding method which presses fit and carries out the allocated type of the pressurized fluid, such as air, to the parison of a molten state within a metallic mold, for example, Once fabricating preforming from polypropylene resin, the Lord of what is called an injection-blow-molding method who extends to a lengthwise direction in the state where reheated this preforming and it softened, ranks second, presses pressurized fluid fit in preforming by which vertical extension was carried out, and manufactures a biaxial-stretching blow container has two kinds of methods.

[0003]It cannot be said that polypropylene has the performance suitable for the direct blow molding method as resin for blow molding since the melt tension is low. In stretch blow molding, since it is easy to crystallize polypropylene, it cannot be said that it has desirable fitness that it is hard to extend preforming. Since it was such, polypropylene was seldom used for the blow molded article use until now. Since it has the problem that a polypropylene direct-blow-molding container has insufficient transparency, the polypropylene blow molding container by an injection-blow-molding method is recently beginning to be developed.

[0004]Many polyethylene terephthalate resin is used as resin for injection blow molding.

Although polypropylene is excellent in chemical resistance and heat resistance compared with polyethylene terephthalate resin, since transparency and rigidity are a little inferior, improvement of transparency and rigidity is called for. Improvement is wished that contents can be filled up more with an elevated temperature from heat-resistant one.

[0005]

[Objects of the Invention]An object of this invention is to provide the polypropylene container which raised heat resistance more, while solving the problem accompanying the above conventional technologies and excelling in the balance of transparency and rigidity.

[0006]

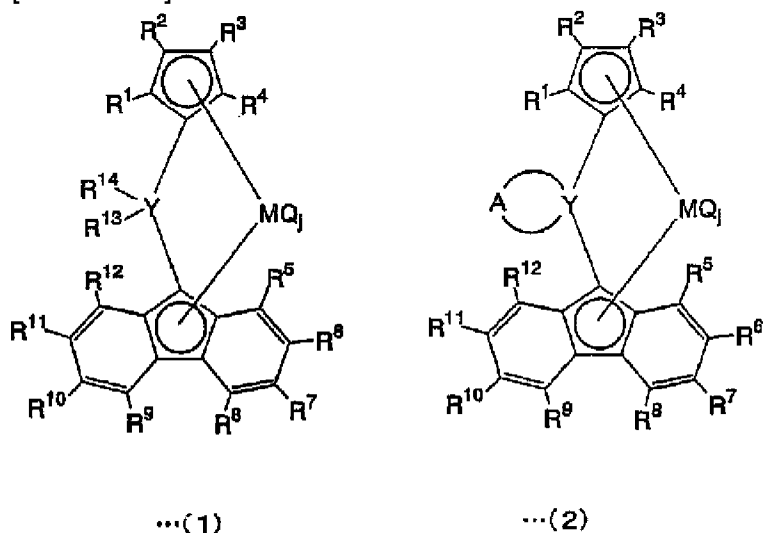
[Summary of Invention]The polypropylene containers concerning this invention are propylene and alpha under existence of a metallocene catalyst. - Carry out random copolymerization of the olefin and it is obtained, And a (i) melt flow rate (ASTM D 1238, 230 \*\*, 2.16 kg loads) is in 0.5-50g/the range for 10 minutes, and it is (ii)alpha. - An olefin content is 0.5 to 5 % of the weight.

(iii) Each percentage of the position irregular unit based on 2 of propylene monomer in all the propylene constitutional units, 1-insertion or 1, and 3-insertion searched for from a  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum is 0.2% or less, (iv) 99.5 to 99.95 % of the weight of polypropylene (A) whose molecular weight distribution (Mw/Mn) searched for by the gel permeation chromatography (GPC) is 2.5-4, Stretch blow molding of the polypropylene resin composition containing 0.05 to 0.5 % of the weight of nucleating agents (B) is carried out, and it is characterized by things.

[0007]As a metallocene compound catalyst component which forms said metallocene catalyst, the metallocene compound expressed with the following general formula (1) or (2) is usually used preferably.

[0008]

[Formula 2]



[0009](Among a formula,  $R^3$  is chosen from a hydrocarbon group and a silicon content hydrocarbon group, and)  $R^1, R^2, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ , and  $R^{14}$ , It may be mutually the same, or may differ and it is chosen out of a hydrogen atom, a hydrocarbon group, and a silicon content hydrocarbon group, It may combine with each other and the basis which adjoined among the bases shown by  $R^1$  thru/or  $R^{12}$  may form a ring, In the case of a general formula (1), the basis,  $R^{13}$ , or  $R^{14}$  chosen from  $R^1, R^4, R^5$ , and  $R^{12}$  may combine with each other, and a ring may be formed, A shows a divalent hydrocarbon group with 2-20 carbon atoms which may contain the unsaturated bond and/or the aromatic ring, A may include two or more ring structures including the ring formed with Y, and Y is a carbon atom or a silicon atom. M is shown and the metal chosen from the 4th fellows of the periodic table j, Are an integer of 1-4 and Q is chosen from the neutral ligand which can be configured in a halogen atom, a hydrocarbon group, an anion ligand, and a lone-pair electrons, When j is two or more, Q may be mutually the same or may differ.  $\alpha$  which is a forming component of said polypropylene (A) - As for an olefin, it is preferred that it is ethylene.

[0010]As for said nucleating agent (B), it is preferred that it is an organophosphate system nucleating agent.

[0011]

[Detailed Description of the Invention]Hereafter, the polypropylene container concerning this invention is explained concretely. The polypropylene resin composition used as a raw material of the polypropylene container concerning this invention contains polypropylene (A) and a nucleating agent (B).

The polypropylene (A) used by polypropylene (A) this invention is crystalline polymer. Propylene and  $\alpha$ . - It is a random copolymer with an olefin.

[0012] $\alpha$ - As an olefin, they are ethylene or the numbers 4-20 $\alpha$  of carbon atoms. - on an olefin and a concrete target. 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl- 1 - A pentene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecen, 1-tetra decene, 1-hexa decene, 1-octadecene, 1-eicosen, etc. are mentioned. Ethylene and the numbers 4-10 $\alpha$  of carbon atoms especially - An olefin is preferred and especially ethylene is preferred.

[0013]As propylene and an  $\alpha$ - olefin random copolymer, Specifically A propylene ethylene random copolymer, propylene and 1-butene random copolymer, A propylene 1-pentene random copolymer, propylene and 1-hexene random copolymer, Propylene and 4-methyl-1- A pentene random copolymer, propylene and 1-octene random copolymer, propylene ethylene, 1-butene random copolymer, etc. can be mentioned. Among these, a propylene ethylene

random copolymer is the most preferred.

[0014]The polypropylene (A) used by this invention is a crystalline random copolymer with the alpha olefin of propylene, the ethylene, and/or 4-20 carbon atoms which were prepared using the desirable below-mentioned metallocene catalyst. The polypropylene (A) used by this invention has the following characteristic.

(i) a melt flow rate (MFR;ASTM D 1238, 230 \*\*, 2.16 kg loads) -- 0.5-50g/10 minutes -- desirable -- 10-45g/-- 10 minutes are in 20-40g/the range for 10 minutes still more preferably. If a melt flow rate is in a mentioned range, the balance of the mobility (moldability) and the mechanical strength properties of mold goods of the polypropylene resin composition obtained will be good, and the mold goods which moreover have appearance with sufficient appearance will be obtained.

(ii) 0.5 to 5 % of the weight of alpha- olefin contents in polypropylene (A), i.e., propylene, and alpha- olefin random copolymer are in 1.0 to 2.0% of the weight of within the limits preferably. If this alpha- olefin content is in a mentioned range, the polypropylene resin composition which can prepare mold goods excellent in the balance of mechanical strength properties and transparency will be obtained.

(iii) The percentage of the position irregular unit based on 2 of propylene monomer in all the propylene constitutional units searched for from  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum, 1-insertion or 1, and 3-insertion is all 0.05% or less 0.1% or less especially preferably 0.2% or less.

(iv) the molecular weight distribution (Mw/Mn) searched for by the gel permeation chromatography (GPC) -- 2.5-4 -- desirable -- 2.5-3.5 -- be in the range of 2.9-3.2 more preferably.

[0015]As for this polypropylene (A), it is preferred to have (v) of the following and the characteristic of (vi) further.

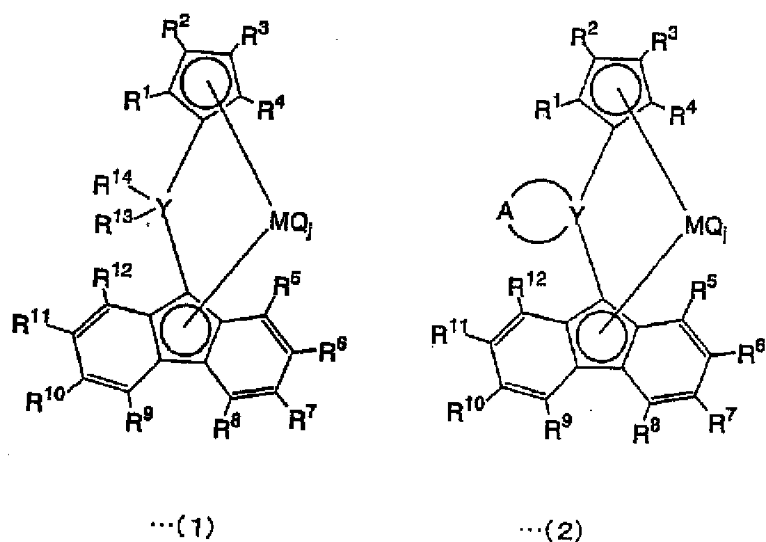
(v)n- a Deccan meltable daily dose (weight % which returned it to the room temperature 150 \*\* in n-Deccan after carrying out 2 time processings of the propylene homopolymer, and was dissolved in n-Deccan) is 1 or less % of the weight preferably 2 or less % of the weight.

(vi) As for the temperature (Tm) of the maximum peak position of the endothermic curve measured by a differential scanning calorimeter (DSC), it is usually preferably desirable for there to be 137-145 \*\* in the range of 139-142 \*\* more preferably 132-160 \*\*.

[0016]The polypropylene (A) used by this invention is prepared, for example using a specific metallocene catalyst. The metallocene compound catalyst component which forms such a metallocene catalyst is expressed with the following general formula (1) or (2).

[0017]

[Formula 3]



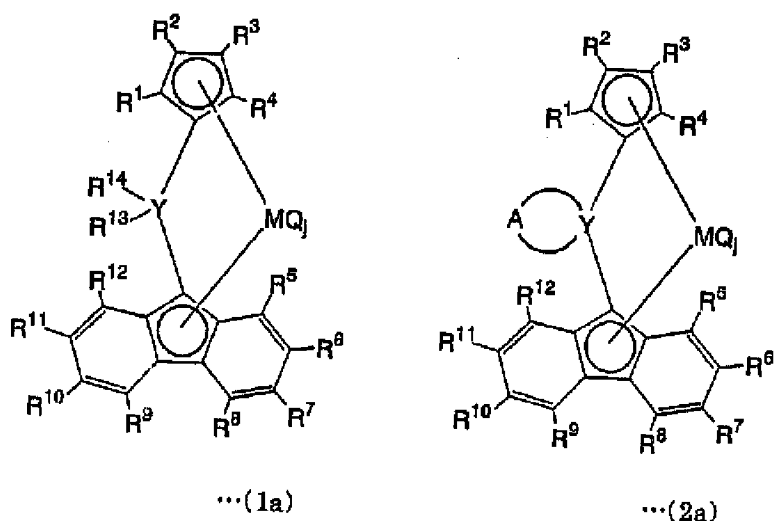
[0018](Among a formula,  $R^3$  is chosen from a hydrocarbon group and a silicon content hydrocarbon group, and)  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ , and  $R^{14}$ , It may be mutually the same, or may differ and it is chosen out of a hydrogen atom, a hydrocarbon group, and a silicon content hydrocarbon group, It may combine with each other and the basis which adjoined among the bases shown by  $R^1$  thru/or  $R^{12}$  may form a ring, In the case of a general formula (1), the basis,  $R^{13}$ , or  $R^{14}$  chosen from  $R^1$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , and  $R^{12}$  may combine with each other, and a ring may be formed, A shows a divalent hydrocarbon group with 2-20 carbon atoms which may contain the unsaturated bond and/or the aromatic ring, A may include two or more ring structures including the ring formed with Y, and Y is a carbon atom or a silicon atom. M shows the metal chosen from the 4th fellows of the periodic table, j is an integer of 1-4, Q is chosen from the neutral ligand which can be configured in a halogen atom, a hydrocarbon group, an anion ligand, and a lone-pair electrons, and when j is two or more, Q may be mutually the same or may differ.

As other metallocene compound catalyst components used by this invention, the metallocene compound expressed with a following general formula (1a) or (2a) is mentioned.

[0019]

[Formula 4]





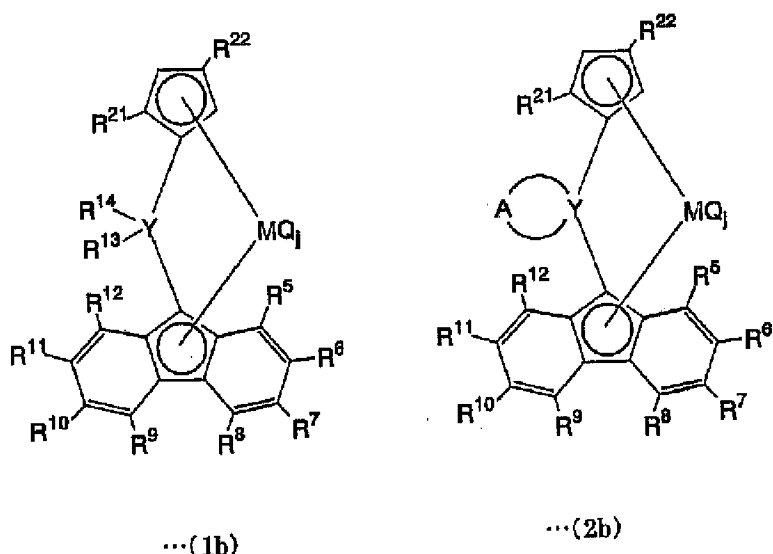
[0020] (Among a formula,  $R^3$  is chosen from a hydrocarbon group and a silicon content hydrocarbon group, and)  $R^1, R^2, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ , and  $R^{14}$ , It is a compound which may be mutually the same, or may differ, is chosen from a hydrogen atom, a hydrocarbon group, and a silicon content hydrocarbon group, and is shown by a general formula (1a), and  $R^3$  is a tert-butyl group or the Tori Merrill silyl group.

When  $R^{13}$  and  $R^{14}$  are a methyl group or a phenyl group simultaneously,  $R^6$  and  $R^{11}$  may combine mutually the basis which adjoined among the bases simultaneously shown by not a hydrogen atom but  $R^1$  thru/or  $R^{12}$ , and may form a ring, In the case of a general formula (1a), the basis,  $R^{13}$ , or  $R^{14}$  chosen from  $R^1, R^4, R^5$ , and  $R^{12}$  may combine with each other, and a ring may be formed, A is shown and a divalent hydrocarbon group with 2-20 carbon atoms which may contain the unsaturated bond and/or the aromatic ring A, May include two or more ring structures including the ring formed with Y, and Y, Are a carbon atom or a silicon atom, and M is the metal chosen from the 4th fellows of the periodic table, and j, It is an integer of 1-4 and Q is chosen from the neutral ligand which can be configured in a halogen atom, a hydrocarbon group, an anion ligand, and a lone-pair electrons, and when j is two or more, Q may be mutually the same or may differ.

The metallocene compound expressed with a following general formula (1b) or (2b) is mentioned as metallocene compound catalyst components other than the above.

[0021]

[Formula 5]



[0022](R<sup>21</sup> and R<sup>22</sup> among a formula) It may be mutually the same, or may differ and it is chosen out of a hydrocarbon group and a silicon content hydrocarbon group, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, and R<sup>14</sup>, The basis which may be mutually the same, or may differ, was chosen from the hydrogen atom, the hydrocarbon group, and the silicon content hydrocarbon group, and adjoined among R<sup>5</sup> thru/or R<sup>12</sup>, May combine with each other, may form a ring, and A is shown, and a divalent hydrocarbon group with 2-20 carbon atoms which may contain the unsaturated bond and/or the aromatic ring A, Two or more ring structures including the ring formed with Y may be included, M shows the metal chosen from the 4th fellows of the periodic table, and Y is a carbon atom or a silicon atom.

j is an integer of 1-4, Q is chosen from the neutral ligand which can be configured in a halogen atom, a hydrocarbon group, an anion ligand, and a lone-pair electrons, and when j is two or more, Q may be mutually the same or may differ.

As a desirable example of the above-mentioned hydrocarbon group, an alkyl group with 1-20 carbon atoms, an arylated alkyl group with 7-20 carbon atoms, an aryl group with 6-20 carbon atoms, an alkyl aryl group with 7-20 carbon atoms, etc. are mentioned.

[0023]R<sup>3</sup> may be an annular hydrocarbon group, for example, a thienyl group, containing different atoms, such as sulfur and oxygen, a furil group, etc. Specifically Methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, 2-methylpropyl, 1,1-dimethylpropyl, 2,2-dimethylpropyl, 1,1-diethylpropyl, 1-ethyl-1- Methylpropyl, 1,1,2,2-tetramethyl propyl, sec-butyl, tert-butyl, 1,1-dimethylbutyl, 1,1,3-trimethyl butyl, Neopentyl one, cyclohexylmethyl, cyclohexyl, 1-methyl- 1 - Cyclohexyl, 1-adamanthyl, 2-adamanthyl, 2-methyl- 2 - Adamanthyl, menthyl, norbornyl, benzyl, 2-phenylethyl, 1-tetrahydro naphthyl, 1-methyl- 1 - Hydrocarbon groups, such as tetrahydro naphthyl, phenyl, naphthyl, and tolyl, are mentioned.

[0024]As a desirable example of the above-mentioned silicon content hydrocarbon group, an alkyl silyl group or an aryl silyl group with 1-4 silicon atoms and 3-20 carbon atoms is mentioned. Specifically, bases, such as trimethylsilyl, tert-butyldimethylsilyl, and triphenylsilyl, are mentioned. As for  $R^3$ , it is preferred that it is a bulky substituent in three dimensions, and it is more preferred that they are four or more substituents with a number of carbon atoms.

[0025]In the above-mentioned general formula (1) or (2),  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ , and  $R^{14}$  may be mutually the same, or may differ from each other, and are chosen from a hydrogen atom, a hydrocarbon group, and a silicon content hydrocarbon group. The same basis as the above is mentioned as an example of a desirable hydrocarbon group and a silicon content hydrocarbon group.

[0026]It may combine with each other and the substituent which  $R^1$  replaced by a cyclopentadienyl ring thru/or  $R^4$  adjoined may form a ring. As such a substituent cyclopentadienyl group, indenyl, 2-methyl indenyl, tetrahydroindenyl, 2-methyl tetrahydroindenyl, 2 and 4, 4-trimethyl tetrahydroindenyl, etc. are mentioned.

[0027]It may combine with each other and the substituent which  $R^5$  replaced by a fluorene ring thru/or  $R^{12}$  adjoined may form a ring. As such a substitution fluorenyl group, benzo fluorenyl, dibenzo fluorenyl, octahydro dibenzo fluorenyl, octamethyl octahydro dibenzo fluorenyl, etc. are mentioned. The substituent of  $R^5$  replaced by a fluorene ring thru/or  $R^{12}$ ,  $R^{12}$ , an ease to bilateral symmetry, i.e.,  $R^5$ , on composition, It is preferred that  $R^6$ ,  $R^{11}$  and  $R^7$ ,  $R^{10}$  and  $R^8$ , and  $R^9$  are the same bases, It is more preferred that they are an unreplaced fluorene, a 3,6-2 substitution fluorene, a 2,7-2 substitution fluorene, or a 2,3,6,7-4 substitution fluorene. The 3rd place of a fluorene ring, the 6th place, the 2nd place, and the 7th place correspond to  $R^7$ ,  $R^{10}$ ,  $R^6$ , and  $R^{11}$  here, respectively.

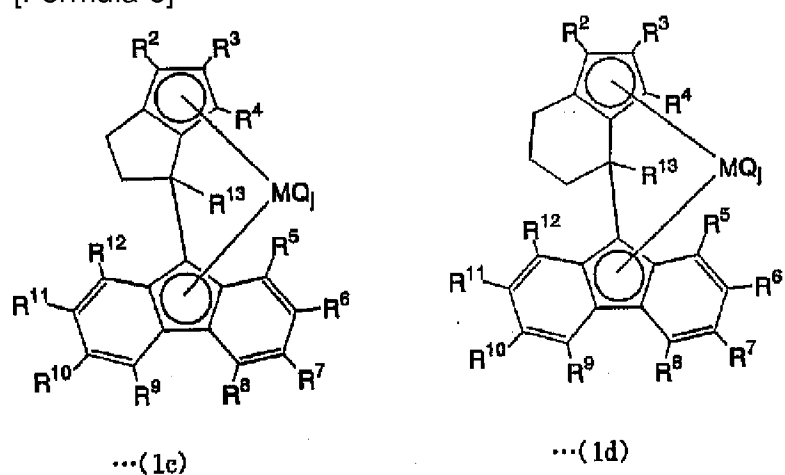
[0028]In the above-mentioned general formula (1) or (2), Y is a carbon atom or a silicon atom.  $R^{13}$  and  $R^{14}$  combine with Y the metallocene compound expressed with the above-mentioned general formula (1), and a substitution methylene group or a substitution silylene group is constituted as bridge formation parts. a desirable example -- carrying out -- methylene, dimethylmethylene, and diethylmethylene. Diisopropylmethylene, methyltert-butylmethylene, JI tert-butylmethylene, Dicyclohexyl methylene, methylcyclohexylmethylene, methylphenyl methylene, Diphenylmethylene, methylnaphthyl methylene, dinaphthyl methylene, or dimethylsilylene, Diisopropylsilylene, methyltert-butylsilylene, dicyclohexyl silylene, methylcyclohexylsilylene, methylphenyl silylene, diphenylsilylene, methylnaphthyl silylene, dinaphthyl silylene, etc. are mentioned.

[0029] $R^{13}$  or  $R^{14}$  of bridge formation parts may combine with the substituent chosen from  $R^1$ ,

$R^4$ ,  $R^5$ , or  $R^{12}$  mutually, and the metallocene compound expressed with the above-mentioned general formula (1) may form a ring. The case where  $R^1$  and  $R^{14}$  combined with each other and form a ring as an example of such a structure is illustrated below. In the metallocene compound expressed with a following general formula (1c). Bridge formation parts and a cyclopentadienyl group are united, a tetrahydro pen TAREN skeleton is formed, in the metallocene compound expressed with a following general formula (1d), bridge formation parts and a cyclopentadienyl group are united, and the tetrahydroindenyl skeleton is formed. Similarly, bridge formation parts and a fluorenyl group may combine with each other, and may form a ring.

[0030]

[Formula 6]



[0031] In the metallocene compound expressed with the above-mentioned general formula (2), A is a divalent hydrocarbon group with 2-20 carbon atoms which may contain the unsaturated bond and/or the aromatic ring.

Y combines with this A and constitutes a cyclo alkylidene group, a cyclomethylenesilylene group, etc.

A may include two or more ring structures including the ring formed with Y.

[0032] As a desirable example, for example Cyclopropylidene, cyclobutylidene, Cyclopentylidene, cyclohexylidene, cycloheptylidene, bicyclo[3.3.1] nonylidene, NORUBORUNIRIDEN, ADAMANCHIRIDEN, tetrahydro NAFUCHIRIDEN, Dihydroindanylidene, cyclodimethylenesilylene, cyclo trimethylene silylene, cyclotetramethylen silylene, cyclo pentamethylene silylene, cyclohexa methylenesilylene, cyclo heptamethylene silylene, etc. are mentioned.

[0033] In the above-mentioned general formula (1) or (2), M is metal chosen from the 4th fellows of the periodic table.

Specifically, titanium, a zirconium, and hafnium are mentioned.

In the above-mentioned general formula (1) or (2),  $j$  is an integer of 1-4. In the above-mentioned general formula (1) or (2),  $Q$  is chosen from a hydrocarbon group with a halogen atom and 1-20 carbon atoms, an anion ligand, or the neutral ligand that can be configured in a lone-pair electrons. When  $j$  is two or more,  $Q$  may be mutually the same or may differ.

[0034]As an example of halogen, fluoride, chlorine, bromine, and iodine are mentioned and the same thing as the above is mentioned as an example of a hydrocarbon group. As an example of an anion ligand, sulfonate groups, such as carboxylate group; mesylate, such as alkoxy group; acetate, such as methoxy, tert-butoxy, and phenoxy, and benzoate, and tosylate, etc. are mentioned.

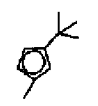
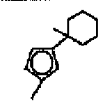
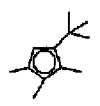
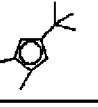
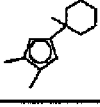
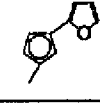
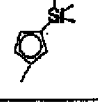

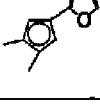
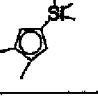
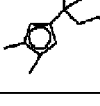
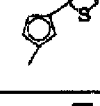
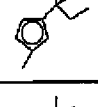
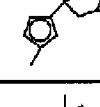
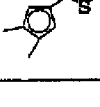
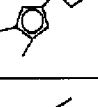

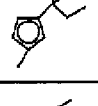
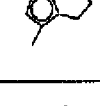
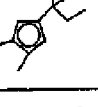
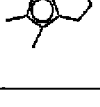
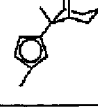
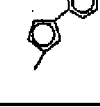
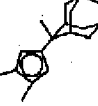
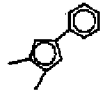
[0035]As an example of neutral ligand which can be configured in a lone-pair electrons, Organophosphorus compounds, such as trimethyl phosphine, triethylphosphine, triphenyl phosphine, and diphenylmethylphosphine; ether, such as tetrahydrofuran, diethylether, dioxane, 1, and 2-dimethoxyethane, is mentioned. As for  $Q$ , it is preferred that at least one is halogen or an alkyl group.

[0036]The example of the metallocene compound concerning this invention expressed with the above-mentioned general formula (1) or (2) below is shown. First, the ligand structure except  $MQ_j$  (metal part) of the metallocene compound, By dividing into three, Cp (a part for a cyclopentadienyl ring part), Bridge (bridge construction portion), and Flu (fluorenyl ring portion), the example of each substructure and the example of the ligand structure by those combination are shown below on the notation.

[0037]

[Formula 7]


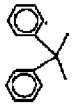



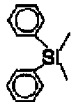




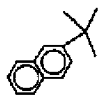




## Cpの具体例

	a1		a11		a21
	a2		a12		a22
	a3		a13		a23
	a4		a14		a24
	a5		a15		a25
	a6		a16		
	a7		a17		
	a8		a18		
	a9		a19		
	a10		a20		

[0038]

[Formula 8]


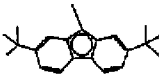
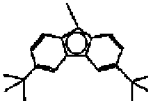
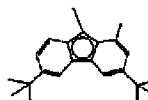
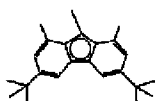
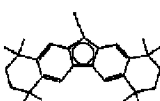
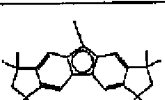
## Bridgeの具体例

	b1		b9
	b2		b10
	b3		b11
	b4		b12
	b5		b13
	b6		b14
	b7		b15
	b8		

[0039]

[Formula 9]

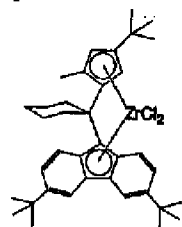
## Fluの具体例

	c1
	c2
	c3
	c4
	c5
	c6
	c7

[0040]The following compound can be mentioned as an example of a metallocene compound of having desirable ligand structure.

[0041]

[Formula 10]



[0042]As concrete illustration of  $MQ_j$ ,  $ZrCl_2$ ,  $ZrBr_2$ ,  $ZrMe_2$ ,  $Zr(OTs)_2$ ,  $Zr(OMs)_2$ ,  $Zr(OTf)_2$ ,  $TiCl_2$ ,  $TiBr_2$ ,  $TiMe_2$ ,  $Ti(OTs)_2$ ,  $Ti(OMs)_2$ ,  $Ti(OTf)_2$ ,  $HfCl_2$ ,  $HfBr_2$ ,  $HfMe_2$ ,  $Hf(OTs)_2$ ,  $Hf(OMs)_2$ ,  $Hf(OTf)_2$ , etc. are mentioned. Ts shows a p-toluenesulfonyl group, Ms shows a methane sulfonyl group, and Tf shows a trifluoromethane sulfonyl group here.

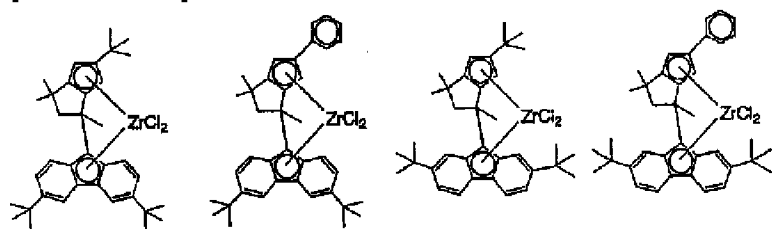
[0043]The following compounds are mentioned, for example as a metallocene compound



which the substituent of Cp ring and the substituent of bridge formation parts combined with each other, and formed the ring.

[0044]

[Formula 11]



[0045] As a metallocene compound concerning this invention expressed with the above-mentioned general formula (1) or (2), the following compounds etc. are illustrated preferably.  $R^1$ ,  $R^{13}$ , and  $R^{14}$  by a general formula (1) Methyl,  $R^3$  tert-butyl,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , The metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ , and  $R^{12}$  / hydrogen,  $R^6$ , and  $R^{11}$  / tert-butyl and M ] 2 in a zirconium and Y.

[0046] In  $R^{13}$  and  $R^{14}$ , methyl and  $R^3$  by a general formula (1) 1-methyl-1-cyclohexyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , The metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  / hydrogen,  $R^7$ , and  $R^{10}$  / tert-butyl and M ] 2 in a zirconium and Y. In  $R^{13}$  and  $R^{14}$ , methyl and  $R^3$  by a general formula (1) tert-butyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$  whose  $R^{12}$  hydrogen,  $R^6$ , and  $R^7$  combined with each other, and formed the ring,  $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$  in which  $R^{10}$  and  $R^{11}$  combined with each other and formed the ring, the metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [ M ] 2 in a zirconium and Y.

[0047] In  $R^{13}$  and  $R^{14}$ , methyl and  $R^3$  by a general formula (1) Trimethylsilyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$  whose  $R^{12}$  hydrogen,  $R^6$ , and  $R^7$  combined with each other, and formed the ring,  $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$  in which  $R^{10}$  and  $R^{11}$  combined with each other and formed the ring, the metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [ M ] 2 in a zirconium and Y.

[0048] In  $R^{13}$  and  $R^{14}$ , methyl and  $R^3$  by a general formula (1) 1,1-dimethylpropyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , The metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  / hydrogen,  $R^7$ , and  $R^{10}$  / tert-butyl and M ] 2 in a zirconium and Y. In  $R^{13}$  and  $R^{14}$ , methyl and  $R^3$  by a general formula (1) 1-ethyl-1-methylpropyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , The metallocene

compound chlorine and whose j carbon and Q are [  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  / hydrogen,  $R^7$ , and  $R^{10}$  / tert-butyl and M ] 2 in a zirconium and Y.

[0049]In  $R^{13}$  and  $R^{14}$ , methyl and  $R^3$  by a general formula (1) 1,1,3-trimethyl butyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , The metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  / hydrogen,  $R^7$ , and  $R^{10}$  / tert-butyl and M ] 2 in a zirconium and Y. In  $R^{13}$  and  $R^{14}$ , methyl and  $R^3$  by a general formula (1) 1,1-dimethylbutyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , The metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  / hydrogen,  $R^7$ , and  $R^{10}$  / tert-butyl and M ] 2 in a zirconium and Y.

[0050]In  $R^{13}$  and  $R^{14}$ , methyl and  $R^3$  by a general formula (1) tert-butyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^7$ , The metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ , and  $R^{12}$  / hydrogen,  $R^6$ , and  $R^{11}$  / tert-butyl and M ] 2 in a zirconium and Y.  $R^3$ ,  $R^{13}$ , and  $R^{14}$  by a general formula (1) Phenyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$  whose  $R^{12}$  hydrogen,  $R^6$ , and  $R^7$  combined with each other, and formed the ring,  $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$  in which  $R^{10}$  and  $R^{11}$  combined with each other and formed the ring, the metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [ M ] 2 in a zirconium and Y.

[0051] $R^3$  by a general formula (1) Trimethylsilyl,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  Phenyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ , and  $R^{12}$  Hydrogen,  $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$  which  $R^6$  and  $R^7$  combined with each other and formed the ring,  $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$  in which  $R^{10}$  and  $R^{11}$  combined with each other and formed the ring, the metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [ M ] 2 in a zirconium and Y.

[0052]In  $R^{13}$ , methyl and  $R^{14}$  by a general formula (1) Phenyl,  $R^3$  tert-butyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ , The metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  / hydrogen,  $R^7$ , and  $R^{10}$  / tert-butyl and M ] 2 in a zirconium and Y. In  $R^{13}$  and  $R^{14}$ , ethyl and  $R^3$  by a general formula (1) tert-butyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , The metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  / hydrogen,  $R^7$ , and  $R^{10}$  / tert-butyl and M ] 2 in a zirconium and Y.

[0053]In  $R^1$ , methyl and  $R^3$  by a general formula (2) tert-butyl,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , The metallocene compound 2 and whose A chlorine and j are [  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  / hydrogen and M / a zirconium and Y ]  $-(CH_2)_5-$  in carbon and Q. In  $R^1$ , methyl and  $R^3$  by a

general formula (2) tert-butyl,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  are the metallocene compounds 2 and whose A chlorine and j are [ hydrogen,  $R^7$ , and  $R^{10}$  / tert-butyl and M / a zirconium and Y ]  $-(CH_2)_5-$  in carbon and Q.

[0054] $R^3$  by a general formula (2) Trimethylsilyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ , and  $R^{12}$  are the metallocene compounds 2 and whose A chlorine and j are [ hydrogen,  $R^6$ , and  $R^{11}$  / tert-butyl and M / a zirconium and Y ]  $-(CH_2)_5-$  in carbon and Q.  $R^3$  by a general formula (2)

Trimethylsilyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  are the metallocene compounds 2 and whose A chlorine and j are [ hydrogen,  $R^7$ , and  $R^{10}$  / tert-butyl and M / a zirconium and Y ]  $-(CH_2)_5-$  in carbon and Q.

[0055] $R^3$  by a general formula (2) tert-butyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  are the metallocene compounds 2 and whose A chlorine and j are [ hydrogen,  $R^7$ , and  $R^{10}$  / tert-butyl and M / a zirconium and Y ]  $-(CH_2)_4-$  in carbon and Q.  $R^3$  by a general formula (2) 1,1-dimethylpropyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  are the metallocene compounds 2 and whose A chlorine and j are [ hydrogen,  $R^7$ , and  $R^{10}$  / tert-butyl and M / a zirconium and Y ]  $-(CH_2)_5-$  in carbon and Q.

[0056] $R^3$  by a general formula (2) tert-butyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$  whose  $R^{12}$  hydrogen,  $R^6$ , and  $R^7$  combined with each other, and formed the ring,  $-(C(CH_3)_2CH_2CH_2C(CH_3)_2)-$  which  $R^{10}$  and  $R^{11}$  combined with each other and formed the ring, The metallocene compound 2 and whose A chlorine and j are [ M / a zirconium and Y ]  $-(CH_2)_4-$  in carbon and Q.

[0057] $R^1$ ,  $R^{13}$ , and  $R^{14}$  by a general formula (1) Methyl,  $R^3$  tert-butyl,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , The metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [  $R^6$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  / hydrogen,  $R^7$ , and  $R^{10}$  / tert-butyl and M ] 2 in a zirconium and Y. In  $R^{13}$  and  $R^{14}$ , methyl and  $R^3$  by a general formula (1) tert-butyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , The metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  / hydrogen,  $R^7$ , and  $R^{10}$  / tert-butyl and M ] 2 in a zirconium and Y.

[0058] $R^1$ ,  $R^{13}$ , and  $R^{14}$  by a general formula (1) Methyl,  $R^3$  tert-butyl,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , The metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  / hydrogen and M ] 2 in a zirconium and Y. In  $R^{13}$  and  $R^{14}$ , methyl and  $R^3$  by a general

formula (1) Trimethylsilyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , The metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [ $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  / hydrogen,  $R^7$ , and  $R^{10}$  / tert-butyl and M] 2 in a zirconium and Y.

[0059]In  $R^{13}$  and  $R^{14}$ , phenyl and  $R^3$  by a general formula (1) Trimethylsilyl,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , The metallocene compound chlorine and whose j carbon and Q are [ $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  / hydrogen,  $R^7$ , and  $R^{10}$  / tert-butyl and M] 2 in a zirconium and Y. The above metallocene compounds are one-sort independent, or can be combined two or more sorts and can be used. A particle state carrier can be made to be able to support the above metallocene compounds, and they can also be used.

[0060]As such a particle state carrier,  $SiO_2$  and aluminum $_2O_3$ ,  $B_2O_3$ , MgO,  $ZrO_2$ , CaO,  $TiO_2$ , Organic carriers, such as inorganic carriers, such as ZnO,  $SnO_2$ , BaO, and ThO, polyethylene, a propylene system block copolymer, poly-1-butene, poly-4-methyl-1-pentene, and styrene divinylbenzene copolymer, can be used. These particle state carriers are one-sort independent, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0061]In this invention, aluminoxane can be used as one of the co-catalysts of the above-mentioned metallocene catalyst. Conventionally, aluminoxane can be manufactured, for example by the following methods so that it may be publicly known.

(1) The salts containing the compound containing the water of adsorption, or crystal water, for example, a magnesium chloride hydrate, How to make organoaluminium compounds, such as trialkylaluminium, add and react to hydrocarbon medium suspension, such as copper sulfate hydrate, aluminium sulfate hydrate, nickel sulfate hydrate, and the 1st cerium hydrate of chloridation.

(2) How to make direct water, ice, and a steam act on organoaluminium compounds, such as trialkylaluminium, in media, such as benzene, toluene, ethyl ether, and a tetrahydrofuran.

(3) How to make organic tin oxidation things, such as dimethyltin oxide and dibutyltin oxide, react to organoaluminium compounds, such as trialkylaluminium, in media, such as Deccan, benzene, and toluene.

[0062]As an organoaluminium compound used when preparing aluminoxane, Specifically Trimethylaluminum, triethylaluminum, TORIPURO pill aluminum, Triisopropyl aluminum, Tori n-butylaluminum, triisobutylaluminum, tert-[ Tori sec-butylaluminum and / Tori ] Butylaluminum, Tripentylaluminium, trihexyl aluminium, trioctyl aluminum, Trialkylaluminiums, such as tridecyl aluminium, tricyclohexyl aluminium, Tricyclo alkylaluminum, such as tricyclo octylaluminum, Dimethylaluminumchloride, a diethylaluminium chloride, diethylaluminumbromide, Dialkyl aluminum halide, such as diisobutylaluminumchloride, Dialkyl aluminum hydrides, such as a diethylaluminum hydride and a diisobutylaluminum hydride, Dialkyl aluminum ARIROKISHIDO,

such as dialkyl aluminum alkoxides, such as a dimethylaluminum methoxide and diethylaluminum ethoxide, and diethylaluminum phenoxide, etc. are mentioned.

Trialkylaluminum and tricyclo alkylaluminum are preferred and especially trimethylaluminum is [ among these ] preferred.

[0063]The isoprenyl aluminum expressed with a following general formula can also be used as an organoaluminum compound used when preparing aluminoxane. As a solvent used for the solution or suspension of aluminoxane, Aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, xylene, a cumene, and a cymene, Pentane, hexane, heptane, octane, Deccan, a dodecane, hexadecane, Aliphatic hydrocarbon, such as octadecane, cyclopentane, cyclohexane, Hydrocarbon solvents, such as halogenide division of petroleum fractions, such as alicycle fellows hydrocarbon, such as cyclooctane and methylcyclopentane, gasoline, kerosene, and gas oil, or the above-mentioned aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon, and alicycle fellows hydrocarbon, a chlorination thing, and a bromination thing, are mentioned.

[0064]In addition, ether, such as ethyl ether and a tetrahydrofuran, can also be used. Aromatic hydrocarbon or aliphatic hydrocarbon is preferred especially among these solvents. The organic aluminum oxy compound may contain the organic compound ingredient of metal other than a small amount of aluminum. As an ionized ionic compound, Lewis acid, an ionic compound, a borane compound, and a carborane compound can be illustrated.

[0065]as Lewis acid --  $BR_3$  (the inside of a formula, and R -- a fluorine atom and a methyl group.) It is the phenyl group or fluorine atom which may have substituents, such as a trifluoromethyl group. The compound shown is mentioned, For example, torr fluoro boron, triphenyl boron, tris (4-fluorophenyl) boron, Tris (3,5-difluorophenyl) boron, tris (4-fluoro methylphenyl) boron, tris (pentafluorophenyl) boron, tris (p-tolyl) boron, tris (o-tolyl) boron, tris (3, 5-dimethylphenyl) boron, etc. are mentioned.

[0066]as an ionic compound -- trialkyl substitution ammonium salt, a N,N-dialkyl anilinium salt, dialkyl ammonium salt, and doria -- reel phosphonium salt etc. can be mentioned. Concretely, as trialkyl substitution ammonium salt, triethyl ammonium tetra(phenyl) boron, TORIPURO pill ammonium tetra(phenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetra(phenyl) boron, etc. are mentioned, for example. As dialkyl ammonium salt, JI (1-propyl) ammonium tetra (pentafluorophenyl) boron, dicyclohexyl ammonium tetra(phenyl) boron, etc. are mentioned, for example. Furthermore, as an ionic compound, triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate, N,N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, ferro SENIUMU tetra (pentafluorophenyl) borate, etc. can also be mentioned.

[0067]As a borane compound, they are decaborane (14) and a screw. [Tori (n-butyl) ammonium] Nona borate, a screw [Tori (n-butyl) ammonium] Deca borate, a screw [Tori (n-butyl) ammonium] The salt of metal borane anions, such as bis(dodeca hydride dodeca borate) nickel acid salt (III), etc. are mentioned. As a carborane compound, they are 4-

carbanonaborane (14) 1,3-dicarbanonaborane (13) and a screw. [Tori (n-butyl) ammonium]  
The salt of metal carborane anions, such as bis(undecahydride 7-carba undeca borate)nickel  
acid salt (IV), etc. are mentioned.

[0068]The above ionized ionic compounds are one-sort independent, or can be combined two  
or more sorts and can be used. The particle state carrier mentioned above can be made to be  
able to support said organic aluminum oxy compound or an ionized ionic compound, and it can  
also be used. It faces forming a catalyst and the following organoaluminium compounds may  
be used with an organic aluminum oxy compound or an ionized ionic compound.

[0069]As an organoaluminium compound, the compound which has at least one aluminum-  
carbon to carbon bond can be used for intramolecular. As such a compound, the  
organoaluminium compound expressed with a following general formula, for example is  
mentioned.

$(R^1)_m \text{aluminum}(\text{O}(R^2))_n \text{HpXq}$  ( $R^1$  and  $R^2$  among a formula) It may be mutually the same or  
may differ, and the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, and X shows a halogen  
atom, and, moreover, they are [ the numbers of carbon atoms are 1-15, and a number with  
which  $0 < m \leq 3$  and  $n$  fill  $0 \leq n < 3$   $p$  fills  $0 \leq p < 3$ , and, as for  $m$ ,  $q$  fills  $0 \leq q < 3$ , and ] usually  
 $m+n+p+q=3$ .

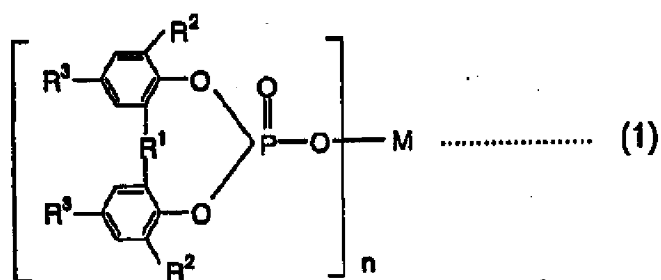
The polypropylene (A) used by this invention follows a conventional method under existence of  
the above-mentioned metallocene catalyst, and is propylene, a little ethylene, and/or the  
numbers 4-20alpha of carbon atoms. - It can prepare by carrying out random copolymerization  
of the olefin.

[0070]the polymerization process of polypropylene (A) -- usually -- about -50-200 \*\* is about 50  
- 100 \*\* temperature preferably -- moreover -- usually -- ordinary pressure - 100kg[cm]<sup>2</sup> -- it  
is preferably carried out under the pressure of about two to 50 kg/cm<sup>2</sup>. The polymerization of  
propylene can be performed also in which method of a batch process, half-continuous system,  
and continuous system. The method of polymerizing in two steps or multistage or the method  
of mixing the polypropylene in which two or more kinds of molecular weights differed can be  
mentioned so that it may become within limits which Mw/Mn described above as a desirable  
method.

[0071]As a nucleating agent (B) used by nucleating agent (B) this invention, the aliphatic  
dicarboxylic acid of a sorbitol system compound, an organophosphate system compound, C4 -  
C12, its metal salt, etc. can be mentioned. Among these, an organophosphate system  
compound is preferred. An organophosphate system compound is a compound expressed with  
the general formula (1) and/or (2) shown below.

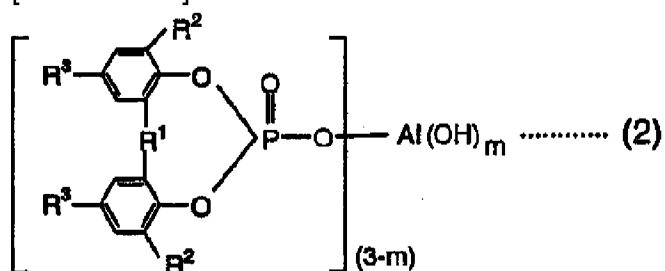
[0072]

[Formula 12]



[0073]

[Formula 13]



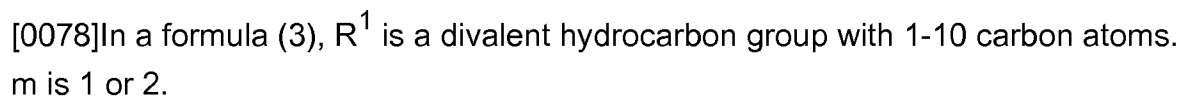
[0074] R<sup>1</sup> is a divalent hydrocarbon group with 1-10 carbon atoms among the aforementioned formula (1) and (2).

R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are hydrocarbon groups with hydrogen or 1-10 carbon atoms, R<sup>3</sup> may be the same as R<sup>2</sup>, or it may differ, M is 1 - a trivalent metal atom, n is an integer of 1-3, and m is 1 or 2.

[0075] As an example of an organophosphate system compound expressed with a general formula (1), Sodium 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphate, Sodium 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphate, Lithium 2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphate, Lithium 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphate, Sodium 2,2'-ethylidene-bis(4-i-propyl-6-t-butylphenyl)phosphate, Lithium 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)phosphate, Lithium 2,2'-methylene-bis(4-ethyl-6-t-butylphenyl)phosphate, Sodium 2,2'-butylidene-bis(4,6-di-methylphenyl)phosphate, Sodium 2,2'-butylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphate, sodium 2,2'-t-octylmethylene-bis(4,6-di-methylphenyl)phosphate, Sodium 2,2'-t-octylmethylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphate, Calcium bis-(2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphate), magnesium screw [2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphate], barium screw [2,2'-methylene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphate], Sodium 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-t-butylphenyl)phosphate, Sodium 2,2'-methylene-bis(4-ethyl-6-t-butylphenyl)phosphate, Sodium 2,2'-ethylidene-bis(4-m-butyl-6-t-butylphenyl)phosphate, Sodium 2,2'-methylene-bis(4,6-di-methylphenyl)phosphate, Sodium 2,2'-methylene-bis(4,6-di-ethylphenyl)phosphate, potassium 2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphate, calcium screw [2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-t-butylphenyl)phosphate].

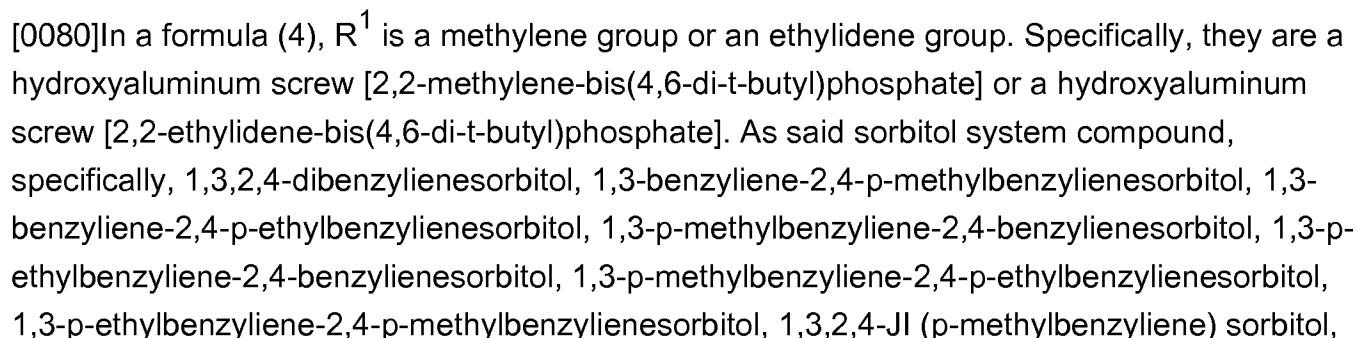
[0076]The hydroxyaluminum phosphate compound expressed with a general formula (2) is also an usable organophosphate system compound, and its compound in which especially both R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are t-butyl groups and which is expressed with a general formula (3) is preferred.

[Formula 14]



[0079]

[Formula 15]





1,3,2,4-JI (p-ethylbenzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-JI (p-n-propylbenzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-JI (p-i-propylbenzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-JI (p-n-butylbenzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-JI (p-s-butylbenzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-JI (p-t-butylbenzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-JI (p-methoxybenzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-JI (p-ethoxybenzylidene) sorbitol, 1,3-benzylidene-2,4-p-KURORU benzylidenesorbitol, 1,3-p-Krol benzylidene-2,4-benzylidenesorbitol, 1,3-p-Krol benzylidene-2,4-p-methylbenzylidenesorbitol, 1,3-p-Krol benzylidene-2,4-p-ethylbenzylidenesorbitol, 1,3-p-methylbenzylidene-2,4-p-KURORU benzylidenesorbitol, 1,3-p-ethylbenzylidene-2,4-p-KURORU benzylidenesorbitol, or 1,3,2,4-JI (p-KURORU benzylidene) sorbitol can be illustrated. In particular, 1,3,2,4-dibenzylidenesorbitol, 1,3,2,4-JI (p-methylbenzylidene) sorbitol, or 1,3-p-Krol benzylidene-2,4-p-methylbenzylidenesorbitol is preferred.

[0081]Specifically, succinic acid, a glutaric acid, adipic acid, suberic acid, sebacic acid and these Li(s), Na, Mg, Ca, Ba, aluminum salt, etc. can be mentioned by this invention as the usable aliphatic dicarboxylic acid of C4-C12, and its metal salt. By this invention, as aromatic carboxylic acid usable as a nucleating agent (B), and its metal salt, Are a salt of the metal belonging to benzoic acid, allyl substitution acetic acid, aromatic dicarboxylic acid and these lth periodic table of the elements II, and III fellows, and specifically, Benzoic acid, p-isopropylbenzoic acid, the o-3rd class butyl benzoic acid, the p-3rd class butyl benzoic acid, monophenyl acetic acid, diphenylacetic acid, phenyl dimethylacetic acid, phthalic acid and these Li(s), Na, Mg, Ca, Ba, aluminum salt, etc. can be mentioned.

[0082]As for a nucleating agent (B), the polypropylene resin composition used by polypropylene resin composition this invention is preferably used at 0.2 to 0.3% of the weight of a rate 0.05 to 0.5% of the weight to polypropylene (A) and 100 % of the weight of nucleating agents (B). If a nucleating agent (B) is used at an above-mentioned rate, from the polypropylene resin composition obtained, the polypropylene stretch-blow-molding container which is excellent in transparency and rigidity can be prepared.

[0083]As for the melt flow rate (MFR;ASTM D 1238, 230 \*\*, 2.16 kg of load) of the polypropylene resin composition used by this invention, it is preferred that it is within the limits of 0.5-50g/10 minutes, and it is desirable that it is within the limits of 20-40g/10 minutes more preferably. In the polypropylene resin composition used by this invention. Additive agents, such as heat-resistant stabilizer, weathering stabilizer, a spray for preventing static electricity, a slipping agent, anti blocking agents, an antifogger, lubricant, a color, paints, natural oil, synthetic oil, a wax, and a bulking agent, can be blended within limits which do not spoil the purpose of this invention if needed.

[0084]Other additive agents [ above mentioned polypropylene (A), nucleating agent (B), and if needed ] A Henschel mixer, After mixing using a V type blender, a tumbler blender, a ribbon blender, etc., by carrying out melt kneading using a single screw extruder, a multi-screw extruder, a kneader, a Banbury mixer, etc., The quality polypropylene resin composition in

which dispersion mixing of each above-mentioned ingredient and the additive agent was carried out uniformly is obtained.

[0085]The polypropylene container concerning polypropylene container this invention is a blow molding container produced by carrying out stretch blow molding of the above-mentioned polypropylene resin composition. In the manufacturing method of the polypropylene container concerning this invention, a container is manufactured by stretch blow molding from the above-mentioned polypropylene resin composition.

[0086]By carrying out injection molding of this resin composition into a metallic mold, a polypropylene resin composition is fused, and preforming is formed, it ranks second, and the present state or after heating, specifically, this preforming is compulsorily extended for this preforming to a lengthwise direction.

Then, by introducing heat gas into a transverse direction into preforming, this preforming is extended in a transverse direction and the polypropylene container concerning this invention is fabricated.

[0087]Although the draw magnification of preforming is based also on final container shape, the machinery which performs shaping, and the resin composition to be used, it is desirable to a lengthwise direction to carry out extension shaping 1.5 to 4.0 times in 1.5 to 4.0 times and a transverse direction.

[0088]

[Effect of the Invention]According to this invention, the polypropylene container which is excellent in the balance of transparency and rigidity is obtained. Therefore, the polypropylene container concerning this invention is preferred as containers, such as cosmetics and drinking water. The polypropylene container concerning this invention is excellent in dampproofing and low-temperature impact resistance, and, moreover, excellent in heat resistance. Therefore, the polypropylene container concerning this invention can be filled up with hot contents.

[0089]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited at all by these examples. The quality assessment in an example and a comparative example was performed in accordance with the following method.

(1) The specimen for stiffness tests was cut down from the container obtained by carrying out rigid injection blow molding, the rate of flexural rigidity was measured according to ASTM D790, and rigidity was evaluated with this rigidity.

(2) Hayes (transparency)

Hayes was measured according to the method of ASTM D 1003.

(3) The heat resistance test was done according to heat-resistant ASTM D648, the dimensional change was measured, and heat resistance was evaluated with this dimensional

change.

[0090]

[Work example 1][Composition of a metallocene compound]

The Futakuchi flask of 300 ml of composition capacity of <composition of dimethylmethylene (3-tert-butyl-5-methylcyclopentadienyl) (3,6-di-tert-butyl fluorenyl) zirconium dichloride> (1)4,4'-di-t-butyldiphenylmethane. The nitrogen purge was fully carried out and  $\text{AlCl}_3$  38.4g (289mmol) was put in, and  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  80ml was added, it dissolved, and this was made into the solution (1).

The nitrogen purge of a dropping funnel and the three necked flask of the 500-ml capacity provided with the magnetic stirring bar is fully carried out, 25.6 g (152mmol) of diphenylmethane and 43.8 g (199mmol) of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol were put into this, and  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  80ml was added and it dissolved. It cooled by the ice bath, agitating. After the solution of (1) was dropped over 35 minutes, reaction mixture was agitated at 12 \*\* for 1 hour. Reaction mixture was poured out into 500 ml of ice water, and the resultant was extracted by 800 ml of hexane. 600 ml of sodium hydroxide solution washed the organic layer including the resultant 5%, and it dried by  $\text{MgSO}_4$  continuously. After a \*\* exception's carrying out  $\text{MgSO}_4$ , the oil produced by evaporating a solvent was cooled at -78 \*\*, the solid was deposited, they were collected by filtration, and it washed by 300 ml of ethanol. It dried under decompression and 4,4'-di-t-butyldiphenylmethane was obtained. The yield was 18.9g.

(2) In the flask of the 200-ml capacity provided with the synthetic magnetism stirring bar of 2,2'-diiodo-4,4'-di-t-butyldiphenylmethane. 4,4'-di-t-butyldiphenylmethane 1.95 (6.96mmol),  $\text{HIO}_4$  0.78g (3.48mmol),  $\text{I}_2$  1.55g (6.12mmol), and conc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.48ml were put in. Adding and agitating 17.5 ml of acetic acid, and 3.75 ml of water to this, it heated at 90 \*\* and was made to react for 5 hours. Reaction mixture was poured out into 50 ml of ice water, and the resultant was extracted by  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . 100 ml of saturation  $\text{NaHSO}_4$  solution washed the organic layer including the resultant,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  was added continuously, and the \*\* exception carried out after-churning  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Furthermore, with 800 ml of water, after washing,  $\text{Mg}_2\text{SO}_4$  was added and the organic layer was dried. The solvent was distilled off and yellow oil was obtained, after a \*\* exception's carrying out  $\text{Mg}_2\text{SO}_4$ . Column chromatography refined this yellow oil and 2,2'-diiodo-4,4'-di-t-butyldiphenylmethane was obtained. The yield was 3.21g.

(3) In the two-lot flask of 50 ml of composition capacity of a 3,6-di-t-butylfluorene. 3.21 g (6.03mmol) of 2,2'-diiodo-4,4'-di-t-butyldiphenylmethane and 2.89 g (47.0mmol) of copper powder are put in, and it was made to react for 5 hours, heating and agitating at 230 \*\*. Acetone extracted the resultant, the solvent was distilled off and reddish brown oil was obtained. The oil of thin yellow was obtained from this reddish brown oil with column

chromatography. Only objects were collected having applied again the fraction containing an unreacted raw material to the column. It recrystallized with methanol and the 3,6-di-*t*-butylfluorene of the white solid was obtained. The yield was 1.08g.

(4) Under the synthetic nitrogen atmosphere of a 1-*tert*-butyl-3-methylcyclopentadiene, *tert*-butylmagnesium chloride / diethylether solution with a concentration of 2.0 mol/l. (450 ml) The drying diethylether (150 ml) solution of 3-methylcyclopentenone (43.7 g, 0.45mmol) was dropped maintaining 0 °C at the solution which added drying diethylether (350 ml) to 0.90 mol under ice-cooling, and it agitated at the room temperature further for 15 hours. The water (350 ml) solution of ammonium chloride (80.0 g, 1.50 mol) was dropped at the reaction solution, maintaining 0 °C under ice-cooling. After adding and agitating water (2500 ml) in this solution, the organic layer including a resultant was separated and it washed with water. After adding a hydrochloric acid aqueous solution (82 ml) 10%, maintaining 0 °C at this organic layer under ice-cooling, it agitated at the room temperature for 6 hours. After it separated the organic layer of this reaction mixture and water, saturated sodium bicarbonate solution, water, and a saturation salt solution washed, it dried with anhydrous magnesium sulfate (drier). The drier was filtered, the solvent was distilled out of filtrate, and the fluid was obtained. The fluid (1-*tert*-butyl-3-methylcyclopentadiene) with a light yellow of 14.6 g was obtained by carrying out distillation under reduced pressure (45-47 °C / 10mmHg) of this fluid. The analytical value is shown below.

[0091]  $^1\text{H-NMR}$  (the inside of 270 MHz and  $\text{CDCl}_3$ , TMS standard)

$\delta$ 6.31+6.13+5.94+5.87 (second+s+t+d, 2H), 3.04+2.95 (second+s, 2H), 2.17+2.09 (second+s, 3H), 1.27 (d, 9H)

(5) It is a 1-*tert*-butyl-3-methylcyclopentadiene (13.0 g) under the synthetic nitrogen atmosphere of 3-*tert*-butyl-5,6,6-trimethyl fulvene. After drying acetone (55.2 g, 950.4mmol) was dropped at the drying methanol (130 ml) solution of 95.6mmol and pyrrolidine (68.0 g, 956.1mmol) was further dropped at it, maintaining 0 °C under ice-cooling, it agitated for four days at the room temperature. After diluting reaction mixture with diethylether (400 ml), 400 ml of water was added. After it separated the organic layer including a resultant and the hydrochloric acid aqueous solution (150mlx4) of 0.5N, water (200mlx3), and a saturation salt solution (150 ml) washed, it dried with anhydrous magnesium sulfate (drier). The drier was filtered, the solvent was distilled out of filtrate, and the fluid was obtained. A 10.5-g yellow fluid (3-*tert*-butyl-5,6,6-trimethyl fulvene) was obtained by carrying out distillation under reduced pressure (70-80 °C / 0.1mmHg) of this fluid. The analytical value is shown below.

[0092]  $^1\text{H-NMR}$  (the inside of 270 MHz and  $\text{CDCl}_3$ , TMS standard)

$\delta$  6.23 (s, 1H), 6.05 (d, 1H), 2.23 (s, 3H), 2.17 (d, 6H), 1.17 (s, 9H)

(6) The synthetic 3,6-di-*tert*-butylfluorene of 2-(3-*tert*-butyl-5-methylcyclopentadienyl)-2-(3,6-di-

tert-butyl fluorenyl) propane (0.9 g) The hexane solution (2.1 ml, 3.4mmol) of n-butyl lithium was dropped at the THF (30 ml) solution of 3.4mmol under a nitrogen atmosphere under ice-cooling, and it agitated at the room temperature further for 6 hours. Under ice-cooling, the THF (15 ml) solution of 3-tert-butyl-5,6,6-trimethyl fulvene (0.6 g, 3.5mmol) was dropped at this red solution under a nitrogen atmosphere, and after agitating at a room temperature for 12 hours, 30 ml of water was added. After drying an organic layer including the resultant extracted and separated by diethylether with magnesium sulfate, it filtered, it removed from filtrate under decompression of a solvent, and the solid was obtained. This solid was \*\*\*\*\*ed from heat methanol and the solid (2-(3-tert-butyl-5-methylcyclopentadienyl)-2-(3,6-di-tert-butyl fluorenyl) propane) with a light yellow of 1.2 g was obtained. The analytical value is shown below.

[0093]  $^1\text{H-NMR}$  (the inside of 270 MHz and  $\text{CDCl}_3$ , TMS standard)

delta 7.72 (d, 2H), 7.18-7.05 (m, 4H), 6.18-5.99 ( ) [ second+s and ] 1H, 4.32-4.18 (second+s, 1H), 3.00-2.90 (second+s, 2H), 2.13-1.98 (t+s, 3H), 1.38 (s, 18H), 1.19 (s, 9H), 1.10 (d, 6H)

(7) Under synthetic ice-cooling of dimethylmethylene (3-tert-butyl-5-methylcyclopentadienyl) (3,6-di-tert-butyl fluorenyl) zirconium dichloride, 2-(3-tert-butyl-5-methylcyclopentadienyl)-2-(3,6-di-tert-butyl fluorenyl) propane (1.3 g) The hexane solution (3.6 ml, 5.8mmol) of n-butyl lithium was dropped at the diethylether (40 ml) solution of 2.8mmol under a nitrogen atmosphere, and it agitated at the room temperature further for 16 hours. It removed from the reaction mixture under decompression of a solvent, and the solid of the red lamp color was obtained. At -78 \*\*, add 150 ml of dichloromethane, carry out the churning dissolution, and it ranks second to this solid, In addition to the dichloromethane (10 ml) suspension of zirconium tetra chloride (THF) 2 complex (1.0 g, 2.7mmol) cooled at -78 \*\*, this solution was agitated at -78 \*\* for 6 hours, and was agitated at the room temperature one whole day and night. It removed from this reaction solution under decompression of a solvent, and the orange solid was obtained. With toluene this solid After [ extraction, after carrying out cerite filtration and removing a solvent from filtrate under decompression ], It recrystallized [ diethylether ] and the solid (dimethylmethylene (3-tert-butyl-5-methylcyclopentadienyl) (3,6-di-tert-butyl fluorenyl) zirconium dichloride) of 0.18 g of orange was obtained. The analytical value is shown below.

[0094]  $^1\text{H-NMR}$  (the inside of 270 MHz and  $\text{CDCl}_3$ , TMS standard)

delta 7.98 (dd, 2H), and 7.90 (d, 1H) and 7.69 (d.) 1H, 7.32-7.25 (m, 2H), 6.01 (d, 1H), 5.66 (d, 1H), 2.54 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.28 (s, 1H), 1.43 (d, 18H), 1.08 (s, 9H)

In accordance with a method the <composition of dimethylsilylene bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconium dichloride> Organometallics, and given in 13,954 (1994), Dimethylsilylene bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconium dichloride was compounded.

[Preparation of silica support methyl aluminoxane] to the reactor of the 500-ml capacity which fully carried out the nitrogen purge. 60 ml (made in Albemarle, 10-% of the weight toluene

solution) of methyl aluminoxane was dropped under a nitrogen atmosphere, teaching and agitating 20 g (what was dried at 150 °C under the Asahi Glass Co., Ltd. make, trade name H-121, and nitrogen for 4 hours) of silica, and 200 ml of toluene. Subsequently, after making this mixture react at 110 °C for 4 hours, the system of reaction was cooled radiationally, the solid ingredient was settled, and the supernatant fluid solution was removed by the decantation. Then, hexane washed the solid ingredient 3 times 3 times with toluene, and silica support methyl aluminoxane was obtained.

[Manufacture of a propylene ethylene random copolymer (A)] Silica support methyl aluminoxane was put 20 mmol by aluminum conversion in the 2 mouth flask of the 1000-ml capacity which fully carried out the nitrogen purge, and 500 ml of heptane was made suspended. Subsequently, after adding 54 mg (0.088mmol) of dimethylmethylene (3-tert-butyl-5-methylcyclopentadienyl) (3,6-di-tert-butyl fluorenyl) zirconium dichloride to the suspension as a toluene solution, it ranks second, Triisobutylaluminum (80mmol) was added, and it stirred for 30 minutes, and was considered as catalyst suspension.

[0095]The above-mentioned catalyst suspension was added to autoclave with a content volume of 200 l. which fully carried out the nitrogen purge, 50 kg of liquefied propylene, a 150N l. ethylene, and 30N l. hydrogen were taught to it, and the polymerization was performed at 60 °C under the pressure of 3.0 - 3.5MPa for 60 minutes. After the end of a polymerization, methanol was added, the polymerization was stopped, unreacted propylene was purged, and the propylene ethylene random copolymer (A) was obtained. This was dried at 80 °C under the vacuum for 6 hours. The yield of the propylene ethylene random copolymer (A) after desiccation was 23 kg.

[0096]The propylene ethylene random copolymer (A) produced by performing it above is 149 °C in melting point (T<sub>m</sub>).

MFRs (ASTM D 1238, 230 °C, 2.16 kg loads) are 30g/10 minutes, Weight average molecular weight (M<sub>w</sub>) was 147,000, the number average molecular weight (M<sub>n</sub>) was 71,000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> was 2.1, the ethylene content was 1.3-mol %, and the amount of n-Deccan soluble components was 0.3 % of the weight.

The tacticity of this copolymer (A) is 95.0% in mmmm fraction.

The percentage of 2 and 1-insertion was 0.02%, and the percentage of 1 and 3-insertion was 0.09%.

[0097]Except making the charge of hydrogen into 15N l. in the polymerization of the above-mentioned propylene ethylene random copolymer (A), completely making it the same -- the melting point (T<sub>m</sub>) -- 149 °C and MFR (ASTM D 1238 -- 230 °C) In M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>, 2.1 and an ethylene content for 12g/10 minutes 1.3-mol %, [ 2.16 kg loads ] In the mmmm fraction, the amount of n-Deccan soluble components manufactured the propylene ethylene random copolymer (B)

whose percentage of 95.0%2 and 1-insertion the rate of 0.02% and 1 and 3-insertion is 0.3 % of the weight, and is 0.09%.

[0098]And this propylene ethylene random copolymer (A) and propylene ethylene random copolymer (B) were mixed, and Mw/Mn obtained the propylene ethylene random copolymer constituent (C) of 2.9. Propylene ethylene random copolymer constituent (C) 100 weight section produced by performing it above, It supplied into the Henschel mixer, and hydroxyaluminum screw [2,2-methylene-bis(4,6-di-t-buthylphenyl)phosphate] 0.1 weight section was further added as a nucleating agent, and stirring mixing was carried out.

[0099]Subsequently, melt kneading of the obtained mixture was carried out with the resin temperature of 200 \*\* using the twin screw extruder (40mmphi), the kneaded material was extruded, and the pellet of the polypropylene resin composition was obtained. MFRs (ASTM D 1238, 230 \*\*, 2.16 kg loads) of the obtained constituent were 30g/10 minutes.

[Manufacture of a stretch-blow-molding container] The container with a capacity of 500 ml was fabricated with the injection stretch blow molding making machine [Frontier company make and efb2000] using the above-mentioned polypropylene resin composition.

[0100]Specifically the polypropylene resin composition was first fused in resin temperature of 200 \*\* with the injection molding machine, injection molding was carried out to the first metallic mold by which temperature control was carried out to 15 \*\* in the water cycle circuit, and preforming was fabricated. Subsequently, the second metallic mold performed pre-blowing after heating this preforming at 133 \*\* (annealing), and it extended 2.4 times to the lengthwise direction with the extension stick promptly after that.

[0101]Subsequently, the application-of-pressure air of  $5 \text{ kgf/cm}^2$  was blown into this preforming, and preforming was extended to the shape of the bottle container of 500-ml capacity. And at the process, after neglecting extended preforming for 10 seconds, 5 \*\* cooling air was poured in into the container, the container was cooled, the mold was opened, and the bottle container was taken out. The bottle container fabricated by the above method could be fabricated by not finding any problem at the time of shaping, and was extremely excellent in transparency.

[0102]About the obtained bottle container, rigidity, Hayes, and a heat-resistant evaluation test were done in accordance with the described method. The result is shown in Table 1.

[0103]

[Comparative example 1] Propylene ethylene random copolymer [ of marketing manufactured using the magnesium chloride support titanium catalyst (Ziegler-Natta catalyst) used by this comparative example 1 ] (D) [-- grand polymer -- make -- the physical properties of trade name J207RT] are as follows.

[0104]The propylene ethylene random copolymer (D) is 154 \*\* in melting point (Tm).

MFRs (230 \*\*) were 30g/10 minutes, Mw/Mn was 4.5, and n-Deccan meltable daily dose was

2.0 % of the weight.

Neither 2 and 1-insertion nor 1 and 3-insertion was detected. The polypropylene resin composition was manufactured like Example 1 using this propylene ethylene random copolymer (D).

[Manufacture of a stretch-blow-molding container] In Example 1, it carried out like Example 1 except having used the polypropylene resin composition prepared by this comparative example 1 instead of the polypropylene resin composition obtained in Example 1. A result is shown in Table 1.

[0105]

[Comparative example 2] As metallocene, the propylene ethylene random copolymer (E) was obtained like manufacture of the propylene ethylene random copolymer (A) of Example 1 except having used 70 mg of dimethylsilylene bis(2-methyl-4- phenylindenyl)zirconium dichloride.

[0106]The yield of the obtained propylene ethylene random copolymer (E) was 16.3 kg. This propylene ethylene random copolymer (E) is 140 \*\* in melting point (T<sub>m</sub>).

MFRs (230 \*\*) were 30g/10 minutes, Mw/Mn was 2.4, n-Deccan meltable daily dose was 0.8 % of the weight, and the ethylene content was 1.3-mol %.

The tacticity of a propylene ethylene random copolymer (E) is 94.8% in mmmm fraction.

The percentage of 2 and 1-insertion was 0.91%, and the percentage of 1 and 3-insertion was 0.11%.

[0107]Subsequently, the polypropylene resin composition was manufactured like Example 1 using this propylene ethylene random copolymer (E).

[Manufacture of a stretch-blow-molding container] Although it was going to manufacture the bottle container like Example 1 except having used the polypropylene resin composition prepared by this comparative example 2 in Example 1 instead of the polypropylene resin composition obtained in Example 1, Extension of the bottle became uneven and a good product was not obtained.

[0108]

[Table 1]



表 1

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
剛 性 曲げ剛性率 [MPa]	1220	800	—
透明性 ヘイズ [%]	10	15	—
耐熱性の評価 寸法変化 [mm]	合格	合格	—
成形性の評価	○	○	×

(註 1) 耐熱性の評価：寸法変化が 3. 0 mm 以下のものを合格とし、3. 1 mm 以上のものを不合格とした。

(註 2) 成形性の評価：成形性が良好なものを○、成形できなかったものを×で表示した。

---

[Translation done.]